

Série A, N° 683

N° d'ordre : 707

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Mention Sciences)

par

Gérard BÉNIER

PREMIÈRE THÈSE

**Nature des amidons oxydés au bioxyde
de chlore et au chlorite acide**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 3 Juin 1955
devant la Commission d'examen**

Jury : MM. CHAMPETIER

NORMANT

PIAUX

Président

Examineurs

Série A, N° 683

N° d'ordre : 707

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Mention Sciences)

par

Gérard BÉNIER

PREMIÈRE THÈSE

**Nature des amidons oxydés au bioxyde
de chlore et au chlorite acide**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**Soutenues le 3 Juin 1955
devant la Commission d'examen**

Jury : MM. CHAMPETIER

NORMANT

PIAUX

Président

}
Examineurs

THÈSES

Présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris
pour obtenir
le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(Mention Sciences)

Gérard BÉNIER



DEUXIÈME THÈSE

Représentation des chlorures de baryum

Soutenue le 3 juin 1952
devant la Commission d'examen

Jury : MM. CHAMBERLAIN
NORMANT
BLAUZ
Président
Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	KASTLER	T Physique
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique	EPHRUSSI	T Génétique
R. LEVY	T Physiologie comparée	WURMSER	T Biol. Physico-chimique
POCH	T Mécanique Physique et Exper.	RIVIERE	T Géologie (S.P.C.N.)
PAUTHENIER	T Electrotechnique Générale	GAUTHIERET	T Biologie végétale
De BROGLIE	T Théories physiques	LUCAS	T Physique
JOB	T Chimie générale	A. THOMAS	T Biologie Cellulaire
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	ARNULF	T Optique appliquée
GARNIER	T Géométrie supérieure	Max MORAND	T Physique
PERES	T Mécanique des fluides et applications	SOLEILLET	T Physique
LAUGIER	T Physiologie générale	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides
M. CURIE	T Physique (P.C.B.)	DANJON	T Astronomie
BARRABE	T Géologie structurale et Géologie appliquée.	FROMAGEOT	T Chimie biologique
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique Mathématiques	LAPORTE	T Physique Générale et Radioact.
J. BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique	JANET	T Mécanique analytique et Mécanique céleste
Mme JOLIOT	T Physique nucléaire	PETIT	T Biologie maritime
CURIE	et Radioactivité	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique
PLANTEFOL	T Botanique	GALLIEN	T Embryologie
CABANNES	T Recherches physiques	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	DE CUGNAC	Biologie Végétale (P.C.B.)
PREVOST	T Chimie organique	Mle CAUCHOIS	T Chimie Physique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	THELLIER	T Physique du Globe
CHAUDRON	T Chimie appliquée	AUDUBERT	T Electrochimie
WYART	T Minéralogie	L'HERITIER	T Génétique
TEISSIER	T Zoologie	GRIVET	T Radioélectricité
MANGENOT	T Biologie végétale	PONCIN	T Mécanique des fluides
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	THIRY	T Mécanique appliquée
MONNIER	T Physiologie des fonctions	DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres
PIVETEAU	T Géologie	QUELET	T Chimie organique
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
LAFFITTE	T Chimie générale	CUVILLIER	T Géol. structurale et Géologie Appliquée
FAVARD	T Mécanique générale	JUNG	T Pétrographie
COULOMB	T Physique du Globe	TRILLAT	T Chimie Physique
Mle COUSIN	T Biologie Animale (P.C.B.)	WIEMANN	T Chimie (M.P.C.)
CHRETIEN	T Chimie minérale	JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique Céleste
P. DRACH	T Zoologie	VASSY	Physique de l'atmosphère
		DESTOUCHES	Théories Physiques
		M. PRUVOST	T Géologie

AMIEL	T Chimie (P.C.B.)	NORMAND	T Chimie (P.C.B.)
HOCART	T Minéralogie	BENARD	Chimie (P.C.B.)
J.P.MATHIEU	T Physique (P.C.B.)	BUVAT	Botanique (E.N.S.)
COUTEAUX	T Biologie Animale (P.C.B.)	DUGUE	Statistique Mathématiques
MAY	Biologie Animale (P.C.B.)	GELOSO	Chimie (P.C.B.)
CHOQUET	T Calcul différentiel et Intégral	SOULAIRAC	Psychophysiologie
FELDMANN	Biologie (P.C.B.)	ULRICH	Physiologie végétale
GUINIER	T Physique (P.C.B.)	MARECHAL	T Optique théorique & appliquée
JOST	T Biologie (P.C.B.)	KIRRMANN	T Théories chimiques
PORTER	Calcul des Probabilités	CHADEFAUD	Botanique
SCHWARTZ	T Méthode Math. de la Physique	DESTRIAU	Physique M.P.C.
CHOUARD	T Physiologie Végétale	Mle LE BRETON	Physiologie générale
MALAVARD	T Aviation	SALEM	Mathématiques générales
BRELOT	T Calcul différentiel		

Secrétaire Général . . . Ch. MONIER

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Tinctoriale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Nous ne saurions l'aborder sans exprimer notre sincère gratitude à notre Maître, Monsieur le Professeur S. MEYBECK, pour les conseils qu'il nous a prodigués et pour l'intérêt bienveillant qu'il a témoigné à nos recherches.

Nous tenons à remercier le Centre de Recherches Textiles de Mulhouse pour les appareils qu'il a bien voulu mettre à notre disposition.

Nous témoignons également notre profonde reconnaissance à la Société d'Electrochimie, d'Electrométallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine pour le soutien matériel qu'elle a bien voulu nous accorder et grâce auquel le présent travail a pu être accompli.

I N T R O D U C T I O N

L'action du chlorite acide sur la cellulose a déjà fait l'objet de nombreuses études, tandis qu'il n'existe que quelques brevets mentionnant son emploi dans la chimie de l'amidon; d'où l'intérêt d'une étude du mécanisme d'oxydation de ce polysaccharide par le chlorite, comparativement à la cellulose.

Or, de façon générale, si la littérature rapporte un assez grand nombre de travaux sur la dégradation oxydante des matières amylacées, il faut souligner que la plupart d'entre eux ont été faits en vue d'obtenir des produits à usage industriel.

Nous voyons deux raisons à cette absence d'étude théorique : en premier lieu, la structure chimique de l'amidon est encore imparfaitement connue, contrairement à celle de la cellulose, ensuite les recherches dans ce domaine sont compliquées du fait que les produits obtenus sont très facilement solubles dans les milieux réactionnels aqueux, ce qui rend leur récupération et leur identification délicates.

C'est pourquoi, au cours de notre travail, nous avons essayé de tourner la difficulté, du moins dans une première partie, en travaillant en milieu anhydre. Tout d'abord, nous avons reproduit les travaux de R.KERR concernant l'action du peroxyde d'azote gazeux, afin de mettre au point nos méthodes analytiques. Ensuite nous avons comparé cette action à celle du bioxyde de chlore gazeux, elle-même assez voisine de celle du chlorite.

Après nous être familiarisés avec ces techniques, nous avons pu envisager d'opérer en milieu aqueux. Notre deuxième partie est consacrée à l'examen des produits obtenus par l'oxydation de l'amidon avec le chlorite acide en milieu aqueux.

Dans la troisième partie, afin d'expliquer les résultats obtenus précédemment, nous avons repris la même étude, séparément, sur les composants de l'amidon; à savoir l'amylose et l'amylopectine.

La quatrième partie concerne un essai d'application industrielle de nos recherches. Nous avons préparé des amidons dégradés par le chlorite, ayant des propriétés particulières en vue des opérations d'encollage et de désencollage de l'industrie textile.

GENERALITES SUR L'AMIDON

I - GENERALITES SUR LA STRUCTURE DE L'AMIDON (1,2) -

a) *Propriétés Physiques* -

L'amidon est une substance de réserve en hydrates de carbone des végétaux. Les plantes le synthétisent dans le chloroplaste où on le trouve sous forme de grains.

Chaque grain est formé de couches concentriques plus ou moins apparentes, autour d'un "noyau", appelé le hile (fig. 1).

Au microscope polarisant, on observe sur chaque grain deux bandes noires qui se coupent au hile : phénomène de la croix noire. Elles correspondent aux plans de polarisation des nicols. Le grain est composé d'agré-gats de cristaux en aiguille. Par les spectres aux rayons X, cette structure a pu être confirmée.

Par traitement à l'acide sulfurique, la moitié du grain environ se dissout. La partie insoluble est très cristalline et donne un spectre aux rayons X identique à celui de la matière initiale. Il y a donc des régions amorphes.

En suspension dans l'eau chaude, les grains se gonflent fortement, d'autant plus que la température augmente. A une certaine valeur de celle-ci, ils se désagrègent complètement et l'amidon se disperse : c'est le point d'éclatement, caractéristique de chaque variété.

b) *Propriétés Chimiques* -

L'amidon est un polymère de l' α -glucose. Les motifs α -glucosidiques sont en général reliés les uns aux autres par des pontages entre les carbones 1 et 4.

Il a été possible de mettre en évidence, par les techniques de méthylation, que des chaînes linéaires, pontées en 1 - 4, étaient réunies entre elles par d'autres liaisons glucosidiques, formant des ramifications ou branchements.

Par diverses méthodes physiques ou physico-chimiques, on a pu fractionner l'amidon en deux produits, l'amylose et l'amylopectine, dont les propriétés sont nettement distinctes.

L'amylose ne constitue qu'une petite partie du grain, environ vingt pour cent. Elle est formée de motifs α -glucosidiques, liés par des pontages entre les carbones 1 et 4, pour former des chaînes linéaires (fig. 2). Le poids moléculaire serait voisin de cinquante mille. La structure spatiale est celle d'une hélice qui fait un tour complet pour six restes. Quelques travaux récents ont toutefois montré que l'amylose ne serait pas exempte de branchements (3).

L'amylopectine est constituée de chaînes linéaires identiques à celle de l'amylose, mais beaucoup plus courtes, reliées entre elles par des branchements auxquels participe essentiellement le carbone 6 (fig. 3). Le poids moléculaire varie de cent mille à quatre cent mille suivant les méthodes de détermination utilisées.

Deux théories différentes essayent d'expliquer la structure chimique du grain d'amidon à partir de ses composants. Pour la théorie multiple, l'amylose et l'amylopectine sont deux constituants. La stabilité de l'édifice est assurée par les liaisons hydrogènes, très nombreuses dans la molécule d'amidon. Pour la théorie unitaire, ces deux produits résultent d'une hydrolyse chimique du grain. Ils sont liés par des liaisons covalentes, ce qui expliquerait qu'aucun fractionnement n'est possible en milieu alcalin.

L'amidon contient aussi quelques groupes phosphates, sous forme d'esters, qui se retrouvent en totalité, après fractionnement, soit dans l'amylose soit dans l'amylopectine.

II - GENERALITES SUR L'OXYDATION DE L'AMIDON -

L'industrie est une grande consommatrice de produits amyliques faiblement oxydés. Si on trouve trace, dans la littérature, de nombreux travaux concernant la préparation de tels produits et l'étude de leurs propriétés physiques, il semble que quelques auteurs seulement se soient intéressés au mécanisme de l'oxydation.

Les résultats essentiels, auxquels ont abouti ces recherches, sont les suivants : l'amidon peut être oxydé suivant quatre types de réaction (fig. 4) :

- a) Coupure d'une liaison glucosidique en 1-4 et oxydation de la fonction pseudoaldéhydrique en acide
- b) Oxydation d'une fonction alcool primaire en aldéhyde puis en acide
- c) Oxydation d'une fonction alcool secondaire en fonction cétonique
- d) Oxydation de la fonction glycol sur les carbones 2 et 3 avec formation d'un dialdéhyde, puis oxydation de ces fonctions en acides.

L'eau oxygénée a été l'un des oxydants les plus étudiés. Dès 1889, WURSTER (4) rapporte qu'il n'y a pas d'attaque à la température ordinaire. En milieu alcalin ou en présence de catalyseur, on obtient essentiellement une liquéfaction de l'amidon, accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique et d'oxygène. Récemment, BROWN (5) a montré qu'en présence de chlorure ferrique, l'eau oxygénée provoque une hydrolyse, suivie d'une oxydation des dextrines et des sucres obtenus.

Les halogènes oxydent l'amidon suivant les quatre types de réaction précédemment cités.

Tout dernièrement, KILLICAN et PURVES (22) ont suivi les modifications fonctionnelles introduites dans l'amidon par l'acide hypochloreux.

L'acide periodique a fait l'objet d'études plus approfondies. C'est JACKSON et HUDSON (6,7) qui montrèrent les premiers son action spécifique. La fonction glycol est oxydée en dialdéhyde avec coupure de la liaison carbone-carbone. La réaction est totale et quantitative en vingt quatre heures. Les motifs glucosidiques terminaux sont aussi oxydés, mais différemment. Le reste pseudo-aldéhydrique est coupé avec formation d'une molécule d'acide formique et d'une molécule de formaldéhyde. Le motif terminal non réducteur donne seulement une molécule d'acide formique.

L'oxydation par le peroxyde d'azote a été pratiquée en milieu anhydre soit dans des solvants (8) soit en phase gazeuse (9). Dans les deux cas, ce sont essentiellement les fonctions alcools primaires qui sont oxydées en acides.

L'étude séparée de l'oxydation des deux composants de l'amidon est encore plus rare. Avec le peroxyde d'azote, il n'y a pas de différence très nette (9), alors qu'avec l'acide chromique, selon ELLINGTON et PURVES (10) l'amylose serait plus vite oxydée que l'amylopectine.

En résumé, le mécanisme de l'oxydation de l'amidon semble donc être assez voisin de celui de la cellulose. Toutefois, la présence du motif de base α -glucosidique confère à l'amidon une sensibilité beaucoup plus grande vis-à-vis des réactifs chimiques, par rapport à son isomère le β -glucosidique.

En fait, il n'existe encore aucun oxydant spécifique autre que l'acide periodique et nous confirmerons au cours de ce travail que le peroxyde d'azote ne transforme pas uniquement les fonctions alcools primaires en acides.

Les produits obtenus ne sont pas des corps définis. L'amidon étant composé d'un mélange de polysaccharides de degrés de polymérisation différents, après réaction chimique on obtient un mélange de polymères plus ou moins modifiés. Comme pour la cellulose, l'oxydation se fait au hasard des chaînes.

De plus, le grain d'amidon étant composé d'agréats cristallins, reliés entre eux par des régions amorphes, l'oxydation ne sera pas homogène, ces dernières étant attaquées plus rapidement que les réactifs.

* * *

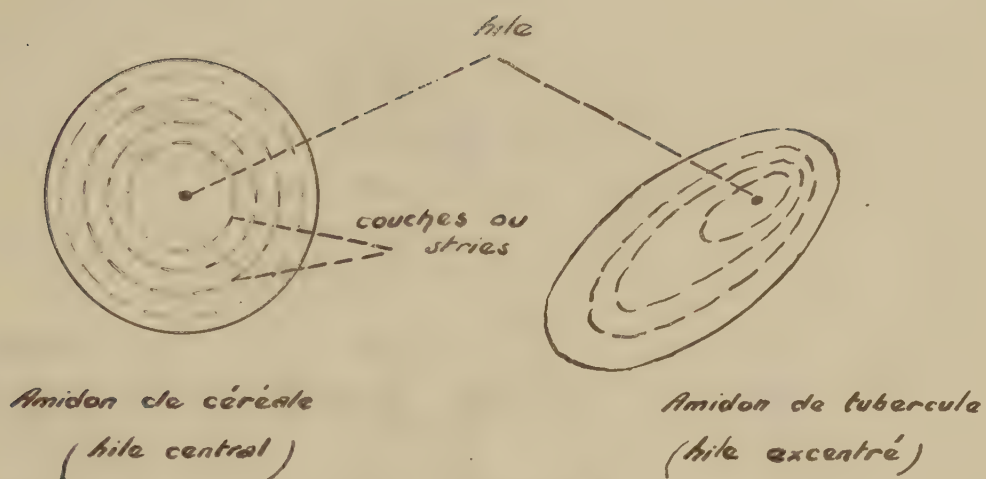


Figure 1

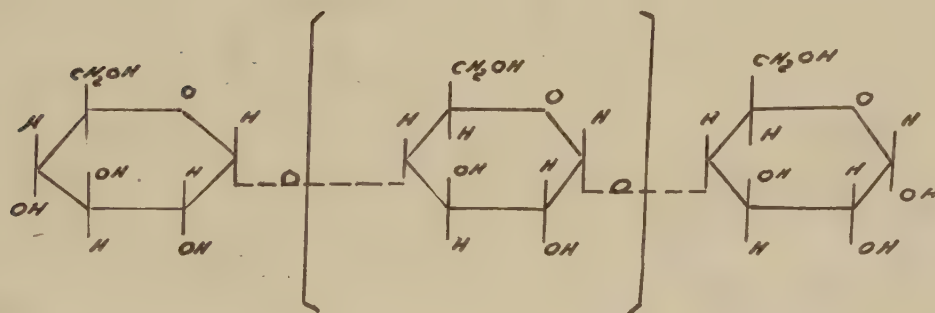


Figure 2

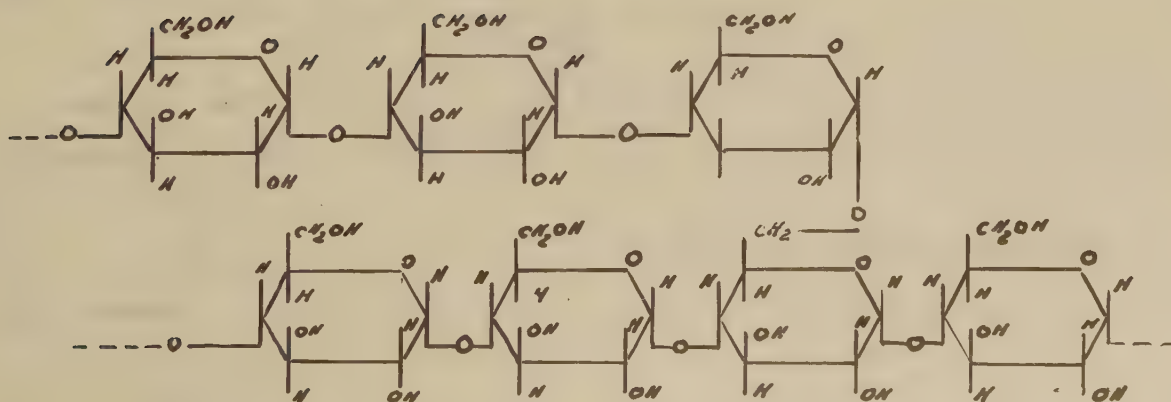
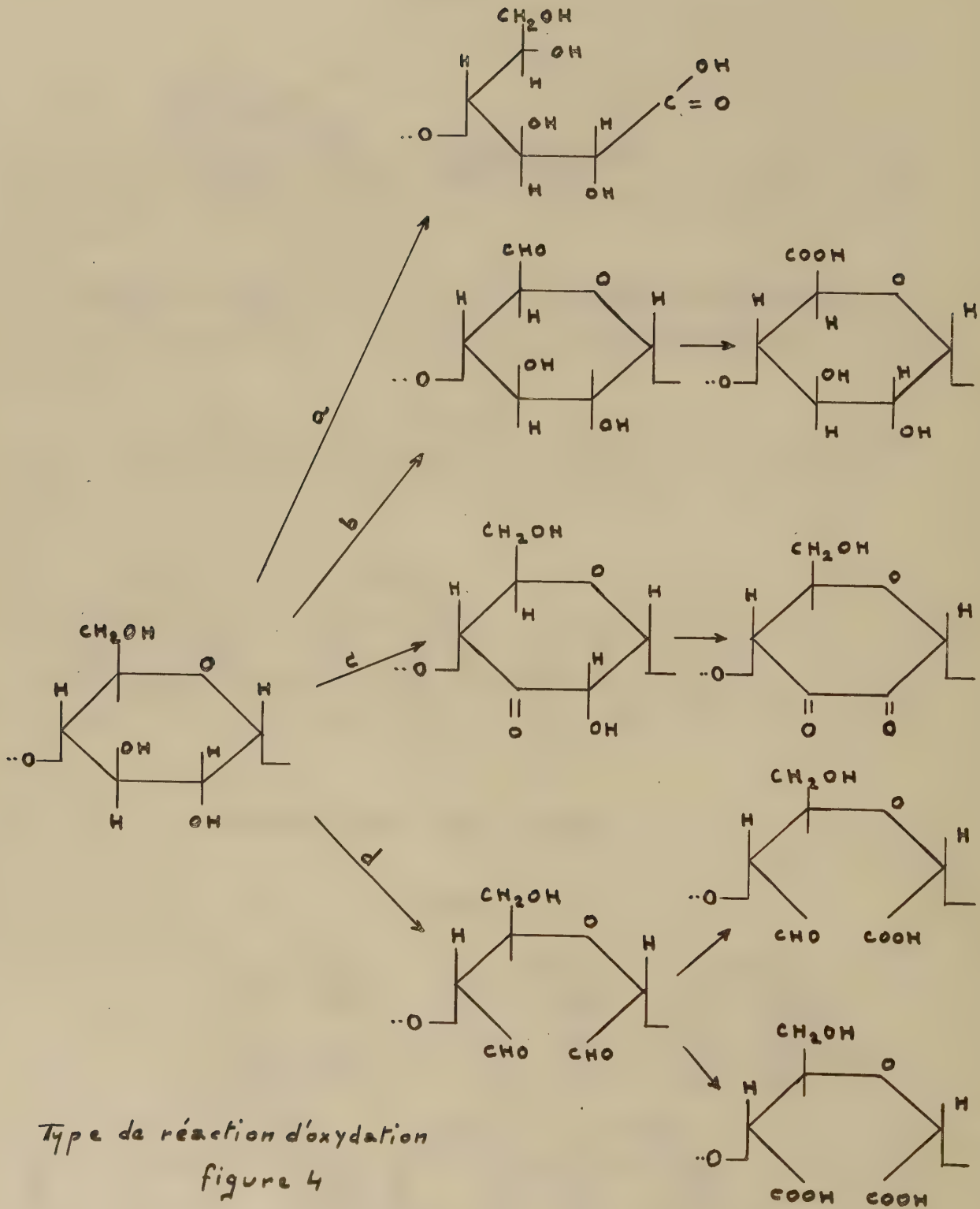


Figure 3



PREMIERE PARTIE

OXYDATION DE L'AMIDON

EN MILIEU

GAZEUX ET ANHYDRE

P L A N

CHAPITRE I - Oxydation par le peroxyde d'azote

CHAPITRE II - Oxydation par le bioxyde de chlore

CHAPITRE III- Comparaison des deux oxydations

CHAPITRE IV - Partie expérimentale.

INTRODUCTION

Parmi tous les travaux faits sur l'oxydation de l'amidon, c'est le travail de R.W. KERR (9), conduit avec le peroxyde d'azote, qui nous a semblé le plus intéressant, l'auteur ayant essayé de suivre les modifications fonctionnelles subies par l'amidon de départ.

L'opération se faisant en milieu aussi anhydre que possible, l'hydrolyse des pontages glucosidiques en 1-4 des chaînes macromoléculaires est extrêmement faible. Il n'y a alors, aucune difficulté à récupérer quantitativement tous les produits de dégradation.

Nous avons reproduit textuellement ces travaux, afin d'avoir une base de référence pour nous familiariser avec les méthodes de dosage, en vue de l'étude de l'oxydation avec le bioxyde de chlore anhydre. Celle-ci a été effectuée en milieu anhydre, parce que la séparation des produits de réaction était beaucoup plus aisée qu'en milieu aqueux, avec le bioxyde de chlore ou le chlorite acide. Elle nous permettait ainsi d'éclaircir assez facilement la nature des produits de réaction formés, sans craindre de laisser de côté certaines fractions difficilement isolables, comme cela peut être le cas en milieu aqueux.

KERR ayant utilisé un nombre très restreint de méthodes de dosage, nous avons été amenés à mettre en oeuvre d'autres techniques, notamment pour l'étude de la constitution des produits obtenus par le bioxyde de chlore. Nous les avons alors appliquées à l'examen des produits d'oxydation par le peroxyde d'azote. Ceci nous a permis de préciser certains points de constitution, laissés dans l'ombre par R. W. KERR.

C H A P I T R E I

OXYDATION DE L'AMIDON PAR LE PEROXYDE D'AZOTE

1 - TRAVAUX DE KERR -

a) Principe -

D'après les travaux de UNRUH et KENYON (11), le peroxyde d'azote oxyde préférentiellement la fonction alcool primaire du motif β -glucosidique de la cellulose. KERR a cherché à appliquer cette réaction sur l'amidon et ses composants (amylose et amylopectine), ces produits ayant une structure voisine de celle de la cellulose et pouvant former des acides glucuroniques. Par comparaison des teneurs en fonctions acides ainsi créées il devait être possible de déterminer le nombre de ramifications de l'amylopectine partant du carbone 6.

Dans cet article, KERR ne rapporte qu'une première série de mesures. Il s'intéresse surtout à l'amidon et nous ne rapporterons ici que les résultats relatifs à ce produit. L'oxydation est faite en milieu gazeux et anhydre par la méthode de recyclage décrite par JAKEL et KENYON (12). L'amidon de maïs utilisé a été, au préalable, "gélatinisé", en le reprecipitant d'un empois par de l'acétone. On obtient ainsi une poudre de très faible densité.

Des prises sont faites au cours de l'oxydation, lavées à l'alcool à 96°, puis séchées.

b) Résultats -

- Formation d'acides glucuroniques - KERR les dose par la méthode de décarboxylation à l'acide chlorhydrique. La teneur en fonctions acides uroniques, exprimée en gramme COOH par cent grammes de produit *, augmente avec le temps de réaction pour atteindre un palier de 22,90 % au bout de cent heures.

* En ce qui nous concerne, les teneurs en groupement COOH seront indiquées en milli-mole COOH par reste glucose.

- *Oxydation de la fonction glycol* - Pour déterminer s'il y a coupure entre les carbones 2 et 3 avec formation d'aldéhydes ou d'acides, KERR oxyde trois prises différentes avec l'acide periodique. Si, pour un même poids de produit, il y a une diminution de la consommation d'oxydant, c'est qu'il y a eu coupure de la liaison carbone - carbone (tableau n° 1).

Produit	Consommation en molécule HIO_4 en 24 h. par reste glucose
Amidon gélatinisé	1,14
Amidon contenant 11,73 % COOH uroniques	1,16
Amidon contenant 21,68 % COOH uroniques	1,28

Tableau n° 1

Ainsi, donc, la fonction glycol n'a pas été oxydée.

- *Formation d'acides gluconiques* - KERR fait un dosage des fonctions acides totales par la méthode à l'acétate de calcium, utilisée pour la cellulose par UNRUH et KENYON (11). Avec le produit contenant 21,68 % d'acides uroniques, il trouve 22,6 % d'acides totaux.

- *Hydrolyse* - Le pouvoir réducteur est déterminé en utilisant comme réactif une solution alcaline de ferricyanure. Il est exprimé en indice de ferricyanure. L'amidon gélatinisé a un indice de 1, celui de la fraction ayant 21,68 % d'acides uroniques est de 100.

Comme la viscosité de l'amidon oxydé, mesurée au "Scott viscosity Test" (13) diminue rapidement avec l'oxydation; KERR estime qu'il y a eu une hydrolyse assez forte.

2 - REPRODUCTION DES TRAVAUX DE KERR -

a) *Oxydation* -

Nous avons utilisé cette oxydation dans des conditions très voisines de celles de KERR. Au lieu de l'amidon de maïs, nous avons employé la fécule de pomme de terre.

Au cours de la réaction, quatre échantillons ont été prélevés :

- A après vingt quatre heures,
- B après quarante huit heures,
- C après quatre vingt seize heures,
- D après cent cinquante six heures de réaction.

Ils ont été lavés à l'alcool à 96°, puis séchés. Nous avons vérifié qu'aucun produit n'était soluble dans ce solvant. Pour cela, les solutions de lavage sont neutralisées et l'excès d'alcool est évaporé sous vide en atmosphère d'azote. Un test à l'iode, effectué sur ce reste, est négatif pour toutes les solutions. Nous avons donc admis que l'amidon oxydé a été entièrement récupéré.

b) Principe des méthodes de dosage utilisées -

- *Pouvoir réducteur* - De très nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer le pouvoir réducteur de l'amidon et de ses produits de dégradation. Elles utilisent des réactifs très variés, tels que les solutions d'hydroxyde de cuivre ammoniacale (14), de nitrate d'argent ammoniacale (15), d'hypoiodite (16), de dinitrosalicylate (17) et de ferricyanure en milieu alcalin (18, 19, 20).

C'est ce dernier réactif que nous employons, car c'est lui qui permet d'obtenir les résultats les plus reproductibles. Il faut, toutefois, faire attention à ce qu'il n'y ait pas de trace de sels minéraux dans les produits à analyser. Leur présence peut modifier d'une façon sensible les déterminations (20).

On utilise une solution de ferricyanure et de carbonate, après réaction, le ferrocyanure formé est complexé par un sel de zinc et le ferrocyanure en excès est titré par le thiosulfate.

- *Fonctions acides* - Avec les oxycelluloses, on dose couramment les fonctions acides libres par la soude très diluée en présence d'un fort excès d'acétate de calcium. Récemment, DAVIDSON et NEVELL (21) ont étudié le mécanisme de cette réaction qui peut s'écrire :



Les auteurs ont montré qu'à un pH de 6,5 l'équilibre était entièrement déplacé vers la droite. A ce pH, le sel de calcium des oxycelluloses serait sous une forme insoluble. La vitesse de réaction est toutefois faible. Quand l'équilibre est atteint, il ne reste plus qu'à titrer par la soude l'acide acétique libéré.

Remarquons toutefois qu'un fort excès d'acétate de calcium est nécessaire. Ceci laisserait supposer que le sel de calcium aurait tendance à se dissocier.

Est-il possible d'utiliser cette méthode avec les produits d'oxydation de l'amidon ayant des fonctions acides libres ?

Si les produits sont insolubles dans l'eau, comme les oxycelluloses, il n'y a rien qui empêcherait d'appliquer cette méthode de dosage. Les fonctions carboxyles sont de même nature, puisque les motifs de base de ces polysaccharides sont des isomères cyclaniques.

Si les produits sont solubles, deux cas possibles peuvent être envisagés :

- le sel de calcium est non dissocié. L'équilibre est entièrement déplacé vers la droite comme pour les produits insolubles.

- le sel de calcium est dissocié. Il y a un équilibre. Lors de la titration avec la soude, on dose et l'acide acétique et l'acide carboxylique soluble.

Dans les deux cas, les fonctions acides sont dosées.

La méthode est donc utilisable avec les produits d'oxydation de l'amidon. Nous l'utiliserons couramment dans cette étude, aussi bien pour les produits insolubles que pour ceux entièrement solubles, en suivant la variante opératoire de DAVIDSON et NEVELL (21).

- *Fonctions acides uroniques* - Il est intéressant de pouvoir déterminer la position des fonctions acides sur le motif de base glucosidique et les doser spécifiquement. Celles sur le carbone 6, dites acides uroniques, peuvent être décomposées quantitativement avec formation de gaz carbonique, sans altérer les autres fonctions présentes. Cette méthode est due à LEFEVRE et TOLLENS (23).

Le produit est traité à l'ébullition avec une solution à douze pour cent d'acide chlorhydrique et on dose le gaz carbonique libéré. KERR (9) a montré que la méthode s'appliquait très bien aux saccharides ayant le motif de base α -glucosidique.

Les résultats peuvent être faussés par une légère décomposition des polysaccharides en gaz carbonique, sous l'influence de l'acide et de la chaleur. Le cas est particulièrement net dans l'amidon. Aussi tous nos dosages seront-ils faits rigoureusement dans les mêmes conditions. La teneur en acides uroniques sera calculée par rapport aux résultats obtenus avec l'amidon engagé pour les oxydations.

Notons que, selon NEVELL (24), la méthode deviendrait très imprécise avec des produits fortement oxydés.

Toutefois nous avons toujours obtenu, au cours de ces dosages, des résultats très reproductibles. La précision est inférieure à celle de la méthode de dosage à l'acétate de calcium.

- *Fonctions glycols* - La fonction glycol, située sur les carbones 2 et 3 du motif α -glucosidique, peut être oxydée quantitativement par l'acide periodique, à un pH voisin de 4,5-4.

En vingt-quatre heures, toutes les fonctions se trouvant dans l'amidon sont oxydées, avec coupure de la liaison carbone-carbone et formation de dialdéhydes. Il faut une molécule d'acide periodique par motif glucosidique.

Si, après oxydation, cette fonction est inaltérée, on obtiendra la même consommation d'oxydant par reste glucose que pour l'amidon de départ, tandis que, si elle est modifiée, la quantité d'acide réagissant variera en proportion.

c) Résultats et discussion -

Nous avons effectué ces dosages sur tous les échantillons prélevés au cours de l'oxydation, afin de pouvoir suivre l'allure générale de la réaction. KERR ne l'a fait que pour les fonctions acides uroniques et glycols.

Les résultats sont groupés dans le tableau n° 2.

Produits	Amidon gélatinisé	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D
temps de réaction en heures.	0	24	48	96	156
Indice de ferri- cyanure.	2	30	51	102	130
m.mol COOH uroniques reste glucose	8	70	310	750	800
m.mol COOH totaux reste glucose	1	60	290	720	850
Consommation mole HIO ₄ reste glucose	1,06	1,03	1,01	1	0,996

Tableau n° 2

Sur la fig. 5, nous avons tracé les courbes exprimant la teneur en fonctions acides et l'indice de ferricyanure en fonction du temps d'oxydation. Un simple examen de ces courbes met en évidence deux stades dans la réaction : le premier de zéro à cent heures, le deuxième après cent heures.

- Fonctions glycols - La consommation d'acide periodique diminue très légèrement au fur et à mesure que les échantillons sont plus oxydés. Mais, si on tient compte qu'en même temps le poids moléculaire du motif de base augmente, il n'y a pratiquement pas de variation. Les fonctions glycols sont inaltérées.

- *Pouvoir réducteur.* - L'indice de ferricyanure est très élevé. Il y a deux causes possibles : soit une hydrolyse des pontages glucosidiques en 1-4 avec libération de fonctions pseudoaldéhydiques sur le carbone 1, due à la formation d'acide nitrique, par réaction du peroxyde d'azote sur des traces d'eau se trouvant dans l'amidon (il est difficile d'avoir de l'amidon strictement anhydre) ou bien produites au cours de la réaction; soit une oxydation des fonctions alcools en aldéhydes ou cétones.

KERR estime que ce pouvoir réducteur provient uniquement d'une hydrolyse acide. Nous verrons plus loin qu'il n'est dû qu'en faible partie à ce phénomène.

- *Fonctions acides uroniques* - Au premier stade de l'oxydation, la teneur en fonctions acides uroniques augmente rapidement. Après cent heures, il y a un palier, correspondant à 800 millimoles de COOH par reste glucose, soit en poids, 22,2 % de COOH.

CES RESULTATS SONT EN ACCORD AVEC CEUX DE K E R R.

- *Fonctions acides totales* - Pendant le premier stade de l'oxydation, par la méthode à l'acétate de calcium, on obtient des teneurs en fonctions acides totales légèrement inférieures à celles des acides uroniques. Mais au deuxième stade, elles sont très nettement supérieures.

Pour le début de l'oxydation, nous ne pouvons comparer nos résultats avec ceux de KERR, puisqu'il ne s'est servi de cette méthode qu'avec un échantillon ayant une teneur de 21,68 % COOH uroniques.

Toutefois cette différence a déjà été constatée avec la cellulose oxydée au peroxyde d'azote (11, 12, 25, 26, 27). Elle pourrait être due à la formation de liaisons lactones entre la fonction acide en 6 et la fonction alcool en 3 (fig.6).

Cette liaison serait stable à pH 6,5 en milieu acétate de calcium, tandis qu'elle est détruite lors du traitement à l'acide chlorhydrique bouillant.

Au deuxième stade de l'oxydation, il se forme des fonctions carboxyles autres que celles en 6. Comme les fonctions alcools sont présentes sur les carbones 2 et 3, c'est sur les carbones 1 qu'elles se situent. Les fonctions pseudo-aldéhydiques, libérées par hydrolyse, sont oxydées en acides gluconiques. Il y en a toutefois assez peu par rapport à la teneur en acides uroniques.

3 - CONCLUSIONS -

Trois sur quatre des méthodes de dosage sont identiques à celles que Kerr a employées : indice de ferricyanure, oxydation avec l'acide periodique, teneurs en acides uroniques. Nos résultats recoupent les siens. Comme lui, nous trouvons que les fonctions carboxyles qui apparaissent sont dans l'ensemble, uniquement de nature uronique.

Les légères différences obtenues ne sont imputables qu'aux conditions opératoires de l'oxydation qui ne peuvent être absolument identiques : amidon employé, pureté du peroxyde d'azote, élimination de l'eau qui se forme au cours de l'oxydation ...

Toutefois, dès les premiers essais, nous avons pu mettre en évidence d'autres résultats intéressants, par exemple une différence dans l'allure de la réaction après cent heures, une teneur nettement plus élevée en fonctions carboxyles totales par rapport aux uroniques au bout de cent vingt heures, et apparemment la formation de lactones.

Nous confirmerons plus loin ces résultats en les précisant au cours d'une étude plus poussée.

o o

o

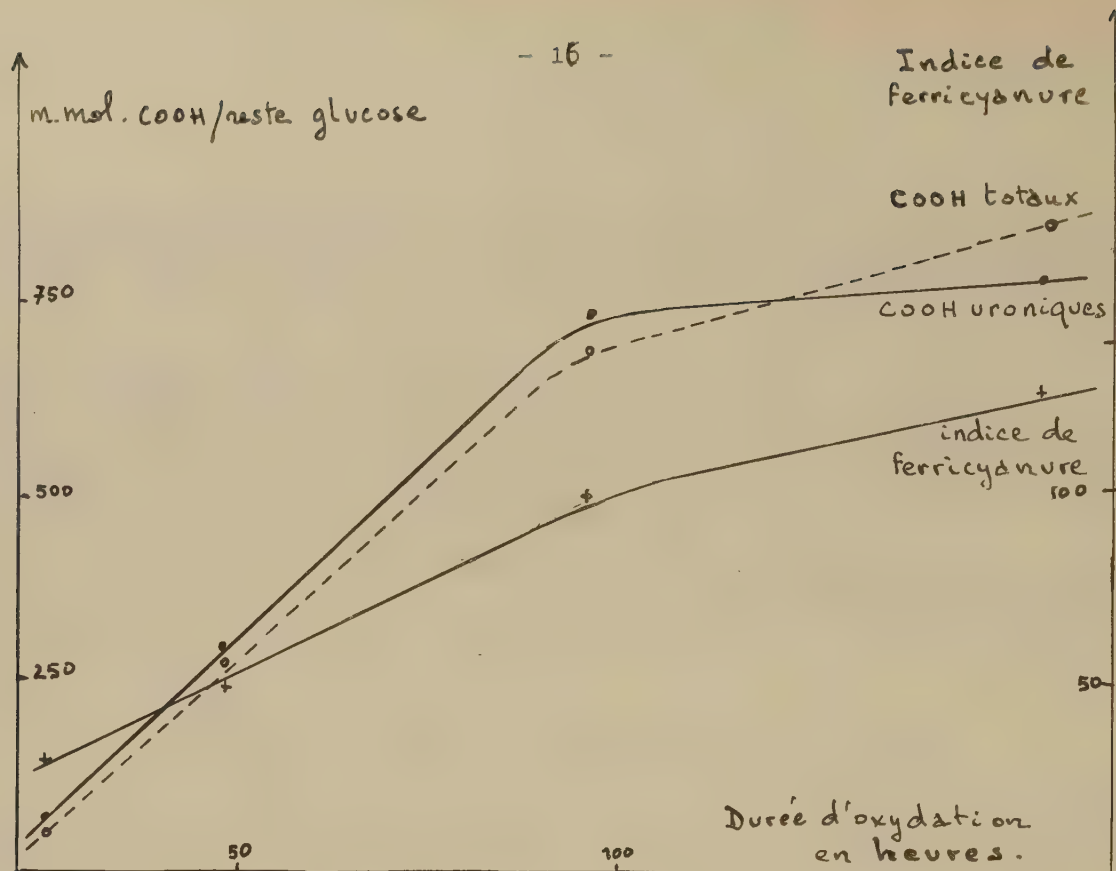


Fig. 5

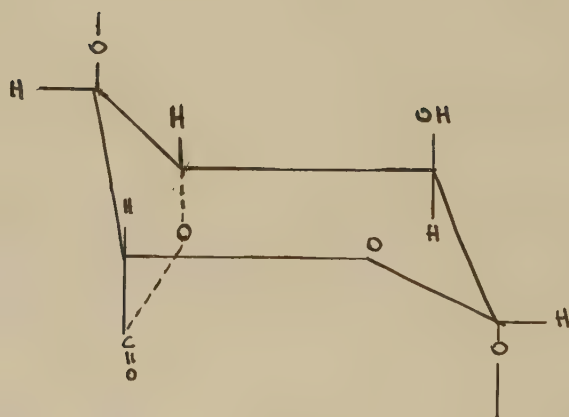


Schéma d'une liaison lactone (Kaverzenieva)

Fig. 6.

C H A P I T R E I I

OXYDATION PAR LE BIOXYDE DE CHLORE

Dans la littérature, nous n'avons trouvé que très peu de références sur ce sujet. SAMEC et ULM (28) ont traité l'amidon par le bioxyde de chlore, en solution aqueuse ou dans la pyridine, et ont suivi les variations de la teneur en phosphate et azote, et deux articles mentionnent son emploi pour le blanchiment de la farine (29-30).

1 - PRINCIPE DU MODE OPERATOIRE -

L'amidon est oxydé par du bioxyde de chlore anhydre.

Dans un tel milieu, ce réactif se dissocie lentement en chlore et oxygène. Aussi, au lieu d'opérer en circuit fermé, comme précédemment avec le peroxyde d'azote, le gaz est rejeté hors de l'appareil immédiatement après avoir réagi sur l'amidon. Le mode opératoire est alors le suivant : fabrication continue du bioxyde de chlore, séchage du gaz, passage sur l'amidon, puis éjection hors de l'appareil.

Le réactif le plus pur s'obtient par réduction du chlorate de potassium avec l'acide oxalique, aussi avons-nous utilisé ce mode de fabrication. En même temps que le bioxyde, il se forme une quantité équimoléculaire de gaz carbonique. La dilution, qu'il provoque, n'est pas suffisante pour éviter tout risque d'explosion, aussi faut-il introduire supplémentairement un courant d'azote dans l'appareil.

Il n'est pas facile de doser le bioxyde de chlore. La seule méthode praticable est la dismutation du gaz en ions chlorite et chlorate, selon le schéma :



Or, la réaction est lente et il faudrait forcer le gaz à traverser des quantités importantes de liqueur; ce qui, quelque soit la méthode utilisée, entraîne une augmentation de pression qui peut être dangereuse (explosion). Aussi avons-nous renoncé à le doser.

Une surveillance continue est nécessaire pour régler le débit du gaz au cours de sa fabrication. Nous avons adopté le schéma opératoire suivant :

- pendant sept heures consécutives nous faisons passer une mole de ClO_2 sur l'amidon
- puis balayage de l'appareil par un courant d'azote anhydre
- isolement du produit de l'atmosphère ambiante pendant la nuit
- de nouveau le cycle est repris.

L'amidon de pomme de terre était gélatinisé comme pour l'oxydation au peroxyde d'azote.

Cinq échantillons ont été préparés en faisant varier le temps de réaction (tableau n° 3).

Numéro échantillon	1	2	3	4	5
Durée d'oxydation	7 heures	7 heures et une nuit	14 heures & deux nuits	21 heures & trois nuits	35 heures et cinq nuits

Tableau n° 3

Ils ont été lavés à l'alcool à 96°, puis séchés. Dans les solutions de lavage, nous avons contrôlé qu'il n'y avait pas de produit de dégradation soluble. Pour cela, le bioxyde de chlore est chassé par un violent courant d'azote. La solution, neutralisée, est concentrée sous vide en atmosphère inerte. Aucun de ces restes n'a donné de coloration avec l'iode. Nous avons donc admis qu'il n'y avait pas de produits solubles.

2 - ETUDE DES PRODUITS OBTENUS -

A - METHODES DE DOSAGE UTILISEES -

a) *Fonctions glycols* - Elles sont dosées par la même méthode que pour les produits obtenus avec le peroxyde d'azote.

b) *Pouvoir réducteur* - C'est l'indice de ferricyanure qui est déterminé.

c) *Fonctions carbonyles* - Les fonctions carbonyles sont dosées en utilisant leur propriété de condensation avec l'hydroxylamine. Nous avons adopté le mode opératoire indiqué par GLADDING et PURVES (31). On fait réagir le produit à analyser avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après réaction complète, l'acide chlorhydrique libéré est dosé. GLADDING et PURVES ont montré qu'il était important d'opérer au voisinage de pH 4,5, pour que la réaction soit quantitative avec les amidons et les celluloses oxydés.

Les fonctions acides réagissent aussi, dans ces conditions, avec formation d'un sel d'ammonium. Suivant ces auteurs, on peut doser soit les fonctions carboxyles et carbonyles à la fois, soit seulement ces dernières, si au préalable les acides ont été bloqués, en formant un sel de calcium par exemple.

d) Fonctions acides -

1/ - Par la méthode à l'acétate de calcium, comme avec les produits obtenus par le peroxyde d'azote.

2/ - Par titration potentiométrique. Nous avons utilisé la même méthode que pour les oxycelluloses (32). On titre potentiométriquement les fonctions acides par la soude en présence d'une solution de bromure de sodium normale. Les résultats sont les mêmes qu'en opérant sans bromure, mais ce réactif permet un dosage beaucoup plus rapide, après quelques minutes de réaction. De plus, les variations du pH sont plus grandes, ce qui se traduit par un palier de neutralisation très net. Il y aurait la réaction d'échange:



L'excès de bromure déplace la réaction vers la droite et l'acide bromhydrique libéré abaisse fortement le pH du milieu. Au cours de la neutralisation de celui-ci, l'équilibre se déplace complètement vers la droite. L'allure de la courbe de neutralisation est sensiblement la même que celle de l'acide bromhydrique.

Etant donné que les fonctions acides sont de même nature dans les celluloses et les amidons oxydés, la méthode est aussi applicable pour ces derniers, comme, d'ailleurs, les auteurs l'ont indiqué. Mais, pour obtenir une réaction quantitative, il faut modifier légèrement le mode opératoire, notamment le temps de réaction avec la solution de bromure, comme nous l'avons montré dans la partie expérimentale.

e) Acides uroniques - Nous utilisons la même méthode que celle décrite pour les produits d'oxydation avec le peroxyde d'azote.

f) Détermination du poids moléculaire - Adsorption de l'iode - Le poids moléculaire de l'amidon, ou si l'on préfère le degré de polymérisation (D.P.) varie dans de très fortes proportions suivant les méthodes utilisées et même suivant les modes opératoires.

Sa détermination s'avère très délicate, le comportement de la molécule étant complexe. Aussi les études publiées dans la littérature, sur ce sujet, sont bien moins nombreuses que celles se rapportant à la cellulose.

On peut classer en deux groupes principaux les méthodes utilisées: celles de nature chimique et celles de nature physique.

1/ - Méthodes chimiques -

Par mesure du pouvoir réducteur, on peut déterminer le degré de polymérisation (33, 34). Dans le cas des amidons oxydés, les groupes pseudoaldéhydriques en bout de chaîne peuvent être oxydés en acides gluconiques, de même que les fonctions alcooliques peuvent donner naissance à des fonctions carbonyles. La méthode n'est donc pas utilisable dans ce cas.

On peut se servir de l'action de l'acide periodique sur les motifs de base en bout de chaîne (35, 36, 37, 38, 39). Ils s'oxydent avec formation d'acide formique, le motif réducteur donnant en plus du formaldéhyde. Par

dosage respectif de ces deux produits, il est possible de calculer le DP. Dans les amidons oxydés, les groupes terminaux peuvent être modifiés (formation d'acide gluconique, par exemple). La teneur en acide formique et formaldéhyde n'est plus alors une fonction connue du nombre et de la nature de ces motifs.

2/ - Méthodes physiques -

En général, on utilise les mesures de pression osmotique (40, 41, 42, 43, 44) et de viscosité (45, 46, 47, 48, 49, 50). Il faut absolument que l'amidon soit dispersé à l'état moléculaire pour que les relations entre les mesures et le D.P. soient applicables.

Or l'association des molécules d'amidon en milieu aqueux et neutre est bien connue. Elle est due en grande partie aux liaisons hydrogènes. Aussi, pour éviter ce phénomène, utilise-t-on des dérivés sous forme d'esters, tels que les acétates et les nitrates, ou d'éthers méthyliques, dans des solvants organiques neutres.

Exceptionnellement, on peut faire des mesures de viscosité des solutions d'amidon dans une solution de potasse N/1. Cette méthode a l'avantage d'une grande simplicité, mais présente aussi plusieurs inconvénients. L'amidon s'altère assez rapidement. PASCHALL et FOSTER (51) ont montré récemment qu'il n'y avait pas dispersion à l'état moléculaire, mais formation d'agrégats de plusieurs types. De plus, dans le cas d'amidon oxydé, la présence de fonctions carbonyles ou carboxyles peut modifier le comportement du produit dans un tel milieu.

Quand on utilise des dérivés dans des solvants organiques, il y a encore toute une série de phénomènes qui faussent plus ou moins les mesures.:

- l'amidon n'est pas un composé unique, mais un mélange de deux constituants : l'amylose à chaînes linéaires et l'amylopectine à chaînes ramifiées. Les relations physiques ne sont valables que pour un seul composé.

- Malgré une désagrégation préalable, il est difficile de bloquer toutes les fonctions alcooliques par des traitements ménagés n'altérant pas les pontages glucosidiques, très sensibles à l'hydrolyse dans le cas de l'amidon.

- Rarement, on arrive à disperser complètement les dérivés dans les solvants. Le taux d'insoluble peut atteindre dix à quinze pour cent.

- De plus, les produits dissous ne le sont pas à l'état moléculaire. Dans les mesures viscosimétriques, ce fait se traduit par une thixotropie des solutions (52, 53).

- Les agrégats ou molécules dispersés peuvent former des micelles qui se dilatent ou se contractent suivant les conditions du milieu, en modifiant le comportement des solutions (54, 55):

Ces phénomènes sont plus ou moins prononcés, suivant les variétés d'amidon et les dérivés utilisés. Ils diminuent fortement au fur et à mesure qu'on a des produits de moins en moins polymérisés.

Pour notre part, nous avons effectué quelques expériences qui ont confirmé ces faits, en faisant des mesures de viscosité de solution d'esters d'amidon. Presque tous les auteurs qui ont essayé de déterminer des D.P. ont utilisé les acétates, car les traitements de nitration provoquent une hydrolyse sensible. Nous nous sommes ralliés à cette technique.

Un prétraitement, pour désagréger les grains, a été fait en gonflant la fécule de pomme de terre dans une solution de pyridine, contenant 30 % d'eau, à 90°C pendant vingt minutes (56). Après élimination de l'eau par distillation de l'azéotrope, on procède à l'acétylation par action d'un mélange de pyridine et d'anhydride acétique, pendant quatre jours à la température ambiante. L'acétate est reprécipité par l'eau. Il titre 44,6 % en acétyle. Le triacétate contient théoriquement 44,8 %.

Il est dispersé dans la pyridine par chauffage à 90°C pendant une heure sous agitation. Après filtration sur verre fritté Pyrex n° 1, huit pour cent du produit reste insoluble. Les mesures de viscosité ont été effectuées avec un viscosimètre d'Ostwald à température fixe. Pour obtenir un temps d'écoulement constant, il faut faire passer la solution dix à vingt fois (phénomène de thixotropie).

Avec l'amidon gélatinisé, employé pour l'oxydation au bioxyde de chlore, nous avons fait également des acétates. Il fut impossible de gonfler cet amidon dans la pyridine. Aussi l'acétylation a-t-elle été conduite sans traitement préalable, par le même mélange que précédemment, en opérant à 80°C pendant une heure, puis quatre jours à la température ambiante. La solution est alors devenue homogène. L'acétate titre 44,1 % en acétyle. Cet ester ne se dissout pas, non plus, complètement dans la pyridine à 90°C (seulement 70 %) et nous avons observé les mêmes phénomènes de thixotropie sur les solutions.

Dans notre étude sur la constitution des produits d'oxydation de l'amidon, il aurait été intéressant de connaître, même approximativement, les degrés de polymérisation, afin de pouvoir suivre l'hydrolyse au cours des traitements et de classer nos échantillons les uns par rapport aux autres.

Malheureusement aucune des méthodes qui peuvent être théoriquement envisagées, ne conduit à des résultats convenables. La durée de réaction ne peut fournir cette base de classification, car le débit du bioxyde de chlore, au cours de l'oxydation, n'était pas assez régulier. Aussi avons-nous utilisé la mesure d'adsorption de l'iode.

L'amidon et ses produits de dégradation, adsorbe l'iode en solution avec formation d'une intense couleur, allant du bleu au rouge. L'eau est nécessaire à cette réaction (57). Elle n'a lieu qu'en milieu acide (58) et est sensibilisée par certains sels tels que l'iodure de potassium, le sulfate de sodium (59,60).

On utilise diverses méthodes physiques pour déterminer la quantité d'iode fixée : pression osmotique (61), méthode colorimétrique (62), méthode potentiométrique (63, 64).

HANES (65) MAQUENNE et ROUX (67, 68, 69) ont émis l'hypothèse que ce phénomène est dû à la structure spatiale hélicoïdale de l'amylose, le "pas" de l'hélice correspondant à six motifs de base.

Les produits de dégradation, ayant moins de six restes glucosidiques, ne donnent plus de coloration avec l'iode. FREUDENBERG (66) a repris cette hypothèse en précisant que les groupes alcooliques sont à l'extérieur de l'hélice et les restes CH à l'intérieur. L'iode se fixe au centre.

En utilisant une électrode d'iode, BATES (64) a pu montrer récemment que l'adsorption par l'amylose se faisait en deux stades. Il y a d'abord formation d'un complexe, puis adsorption.

Avec l'amidon, la quantité d'iode adsorbée :

- augmente avec la concentration en iode libre dans la solution
- diminue quand la concentration en iodure augmente
- diminue quand la température augmente
- varie suivant la proportion d'amylose et d'amylopectine
- diminue avec l'hydrolyse
- diminue avec l'oxydation.

La très grande sensibilité de ce phénomène, en fonction des conditions opératoires, fait que les résultats des mesures d'adsorption varient suivant chaque méthode.

Dans le cas de nos échantillons, obtenus par action du bioxyde de chlore, la proportion d'amylose et d'amylopectine ne varie pas. Le taux d'adsorption est alors une fonction de l'hydrolyse et de l'oxydation, donc de la dégradation en général.

Pour le déterminer, nous avons utilisé la méthode potentiométrique d'HIGGINBOTHAM et MORISSON (70), modifiée par BAUER et PACSU (71). Deux électrodes de platine, reliées à un galvanomètre, plongent dans deux récipients réunis par un pont de sel. Dans un des récipients, dit témoin, on verse une quantité connue d'une solution d'iode titrée. Dans l'autre, contenant l'amidon dispersé, on ajoute le volume de solution d'iode nécessaire pour que la concentration finale en iode libre soit identique à celle du témoin, c'est-à-dire quand il ne passe plus de courant dans le galvanomètre.

Grâce au témoin, nous connaissons la concentration de l'iode libre en solution. Par la différence des volumes de solution d'iodes versés dans chaque récipient, on calcule la quantité d'iode adsorbée.

Les mesures sont faites pour différentes concentrations en iode libre.

Au début de l'adsorption, après le stade de la formation du composé d'addition, la courbe de la quantité d'iode fixée, en fonction de la concentration en iode libre dans la solution, est sensiblement une droite. Par extrapolation à une concentration en iode libre nulle, on obtient le taux d'adsorption du produit analysé.

B - DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS -

Nous avons groupé tous les résultats des dosages effectués dans le tableau n° 4, et nous avons tracé les courbes représentatives, en portant en abscisse l'adsorption de l'iode et en ordonnée les résultats des dosages fonctionnels, en prenant comme zéro la valeur obtenue pour l'amidon gélatinisé (fig. 7 et 8).

Produits	Amidon gélatinisé	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5
Fonctions glycols mol.HIO ₄ /reste glucose	1,061	1,072	1,079	1,085	1,092	1,102
Fonctions carbony- les m. mol./ reste glucose	1	4	5,5	7,5	3	12
Indice de Ferricya- nure.	2	7,5	9,5	12	13,5	16
COOH totaux, métho- de potentiométrique m.mol/reste glucose	0,2	7,7	9,7	13,8	16,4	21,4
COOH uroniques m.mol/reste glucose	8	16	18	22	24,5	31
COOH totaux, métho- de à l'acétate m.mol/reste glucose	1	9,5	11,5	15,5	19	25
Adsorption I ₂ mg.I ₂ /g. produit	65	58	55	48	43	32

Tableau n° 4

a) *Fonctions glycols* - Il y a une très légère augmentation de la consommation d'acide periodique par reste glucose. Il est assez difficile d'en tirer une conclusion; la variation étant trop faible. Toutefois, nous pouvons admettre que la fonction glycol sur les carbones 2 et 3 du motif de base est restée intacte.

b) *Pouvoir réducteur* - L'indice de ferricyanure augmente régulièrement avec l'oxydation. Cette variation peut être due à une hydrolyse des liaisons glucosidiques, sous l'action de l'acide chlorhydrique, qui résulte de la réduction du bioxyde de chlore ou qui se forme par action de cet oxydant sur les traces d'eau. Etant donné les conditions opératoires suivies, elle ne pourrait être que limitée.

La présence d'autres fonctions réductrices que les pseudoaldéhydiques sur le carbone 1 expliquerait la valeur de l'indice de ferricyanure. L'examen de la courbe de la teneur en acides en fonction de l'indice permet aussi de le supposer (courbe plus inclinée sur l'axe des abscisses) (fig.9).

c) *Fonctions carbonyles* - Il y a quelques fonctions carbonyles dont le nombre augmente avec l'oxydation. Nous avons recherché s'il n'y avait pas d'aldéhydes vrais, qui seraient la cause du pouvoir réducteur des produits.

Les échantillons ont été traités avec une solution de chlorite en milieu acide acétique, à froid. Dans ces conditions, les fonctions aldéhydiques sont oxydées en acides. Après cette opération, les produits sont lavés à l'alcool, puis les acides sont libérés par action de l'acide chlorhydrique. On termine par un lavage à l'alcool. Nous avons vérifié qu'aucune fraction n'était soluble dans ce solvant.

Alors la nouvelle teneur en acide totaux a été déterminée par la méthode à l'acétate de calcium (tableau n° 5).

Produits	Amidon gélatinisé	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5
m.mol.COOH/reste glucose avt trai- tement au chlorite	1	9,5	11,5	15,5	19	25
m.mol.COOH/reste glucose ap.trai- tement au chlorite	3	14	16,5	21,5	25,5	33
m.mol.CHO/reste glucose	0	2,5	3	4	4,5	6

Tableau n° 5

La teneur en COOH par reste glucose a augmenté pour tous les échantillons. La différence correspond aux fonctions aldéhydiques vraies. En prenant comme zéro la valeur obtenue pour l'amidon gélatinisé, nous avons calculé leur teneur, que nous avons portée sur la figure n° 7. La différence d'ordonnée entre la courbe des fonctions carbonyles et celle des aldéhydes vrais, nous donne théoriquement la quantité de fonctions cétoniques.

d) *Fonctions carboxyles* - Les teneurs en fonctions acides totales obtenues par la méthode à l'acétate de calcium et la méthode potentiométrique sont très sensiblement voisines. Celle en acides uroniques est aussi la même. C'est un résultat très étonnant pour le bioxyde de chlore. En effet, avec la cellulose, ce réactif, en milieu aqueux ou solvant, oxyde en même temps que la fonction alcool primaire, d'autres fonctions en acides.

Le temps de réaction des échantillons analysés, avec les solutions utilisées pour les dosages des fonctions acides totales, est suffisant, comme nous l'avons montré dans la partie expérimentale, et on ne peut pas supposer que nous n'ayons pas dosé tous les acides carboxyliques libres.

Afin d'en être plus certain, nous avons fait réagir les échantillons avec une solution d'acétate de calcium dans les mêmes conditions que pour le dosage, mais en chauffant à 80°C. Après refroidissement, nous titrons par la soude, comme pour la méthode normale. Il faut une durée de chauffage minimum de deux heures pour obtenir un taux d'acidité constant. Les résultats obtenus avec l'échantillon 4 sont rassemblés dans le tableau n° 6 et avec l'amidon gélatinisé dans le tableau n° 7.

Durée de chauffage	1 heure	2 heures	3 heures
m.mol. COOH/reste glucose	38	40	40

Tableau n° 6

Durée de chauffage	1 heure	2 heures	3 heures
m. mol. COOH/reste glucose	1	1	1

Tableau n° 7

Il y a donc pour l'échantillon 4 une augmentation d'acidité importante après ce traitement à chaud, puisque l'on passe de 19 m. mol. COOH (tableau n° 4) à 40 (Tableau n° 6). Avec l'amidon gélatinisé, on obtient le même résultat que par la méthode à froid. Nous avons vérifié que tous les produits d'oxydation donnaient un résultat analogue. La durée de chauffage a été fixée à deux heures pour chacun d'entre eux (tableau n° 8).

Echantillon	1	2	3	4	5
m.mol.COOH/reste glucose méthode acétate à froid	9,5	11,5	15,5	19	25
m.mol.COOH/reste glucose méthode acétate à chaud	19	22	30	40	53
rapport $\frac{\text{m.mol. COOH à chaud}}{\text{m.mol. COOH à froid}}$	2	1,913	1,935	2,105	2,120

Tableau n° 8

La teneur en acides double après un tel traitement.

Nous avons cherché à connaître la cause de cette augmentation. Comme nous opérons à pH 6,5 il pourrait se produire les réactions suivantes :

- Réaction de CANNIZARO des fonctions aldéhydes vraies ou pseudoaldéhydiques
- Hydrolyse de fonctions acides bloquées.

Il n'y a aucune commune mesure entre le nombre de fonctions aldéhydes vraies et l'augmentation de la teneur en acides. Pour l'échantillon 5, il y a 6 m. mol.-CHO et une augmentation de 28 m.mol.-COOH par reste glucosidique.

Pour être tout à fait certain que ces fonctions n'interviennent pas, nous avons effectué une nouvelle série de mesures. L'échantillon 5 a été oxydé au chlorite acide à froid. Sur ce produit, nous avons fait un dosage de fonctions acides par la méthode à l'acétate de calcium à froid et par la méthode à chaud (tableau n° 9).

méth. acétate à froid avt trai- tement chlorite	méth. acétate à froid ap. trai- tement chlorite	Différence en- tre les deux dosages	méth. acétate à chaud avt trai- tement chlorite	méth. acétate à chaud ap. trai- tement chlorite	Différence entre les deux dosages
25 m.mol. COOH reste glucose	33 m.mol. COOH reste glucose	8	53 m.mol. COOH reste glucose	51 m.mol. COOH reste glucose	8

Tableau n° 9

Après oxydation au chlorite acide, l'augmentation de la teneur en acides est la même avec les deux méthodes de dosage. Donc, dans nos conditions opératoires, les fonctions aldéhydiques vraies ne jouent aucun rôle.

Nous avons aussi contrôlé que les fonctions pseudoaldéhydiques n'étaient pas attaquées. Avec une dextrine, obtenue exclusivement par hydrolyse acide, nous avons fait un dosage de fonctions carboxyles par la méthode à l'acétate de calcium à froid et par la méthode à chaud (tableau n° 10).

Indice de Ferricyanure	m.mol. COOH/reste glucose, par méth. acétate à froid	m.mol. COOH/reste glucose, par méth. acétate à chaud
32,5	3,8	3,9

Tableau n° 10

Les valeurs obtenues sont les mêmes, par conséquent les fonctions pseudo-aldéhydiques n'interviennent pas non plus.

IL RESTE DONC A PROUVER QUE NOUS NOUS TROUVONS EN PRESENCE DE FONCTIONS ACIDES BLOQUEES, SOUS FORME D'ESTERS OU DE LACTONES.

Dans ce but nous avons exécuté les tests suivant :

Premier test. - KAVERZNIEVA (26) a montré qu'au cours du dosage des fonctions carbonyles des oxycelluloses par le chlorhydrate d'hydroxylamine, à pH 4,5 il se formait des acides hydroxamiques. Leur présence résulte de l'action de l'hydroxylamine sur une liaison ester ou lactone. Par la suite (72), il a précisé qu'à pH 3 il n'y avait aucune réaction et que le pH le plus favorable était 5-6, bien que la vitesse de formation soit encore assez lente.

Nous avons fait réagir l'échantillon 5 avec une solution d'hydroxylamine à pH 6 pendant huit heures. Après très légère acidification par l'acide chlorhydrique, nous avons ajouté quelques gouttes d'une solution de chlorure ferrique. Le produit s'est coloré en rouge sombre. Il y a donc des acides hydroxamiques.

Leur présence nous indique que les échantillons oxydés au bioxyde de chlore contiennent des liaisons lactones ou esters.

Deuxième test. - Il est important de connaître la teneur totale en fonctions acides libres ou bloquées. Dans ce but, nous avons fait une hydrolyse alcaline, suivie de la détermination de la nouvelle teneur en fonctions carboxyles. Comme l'amidon et ses produits de dégradation se dispersent assez facilement dans la soude, nous avons cherché à mettre au point un mode opératoire qui permet de faire l'hydrolyse et le dosage sans avoir à récupérer de produit entre les deux opérations.

Pour cela les échantillons sont traités avec de la soude diluée et ensuite l'alcalinité restante est titrée. Par différence avec la quantité de liqueur employée au début, nous connaissons la teneur en fonctions carboxyles.

Nos échantillons contenant une faible quantité de groupes acides, nous avons utilisé une solution de soude N/50 pour avoir une sensibilité satisfaisante au cours du dosage. Les solutions alcalines, avec ou sans échantillon, sont titrées potentiométriquement par une solution d'acide chlorhydrique N/50.

Nous avons opéré avec l'échantillon 5 et nous avons suivi la variation de la teneur en acides au cours de l'hydrolyse (tableau n° 11).

Durée de réaction avec la soude N/50 en heures	2	3	4	5	7
m.mol.COOH/reste glucose	45	50,5	53,9	54,1	54,2

Tableau n° 11

A partir de cinq heures de réaction, la teneur en acides reste constante. En travaillant dans ces conditions pour tous les échantillons, nous avons obtenu les résultats groupés dans le tableau n° 12.

Produits	Amidon gélatinisé	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5
m.mol.COOH/reste glucose ap.5 heures hydrolyse par NaOH	0	20	24	30	42	54
COOH ap. hydrolyse COOH par méth.acétate à froid.		2,105	2,09	1,94	2,21	2,16

Tableau n° 12

CES VALEURS SONT TRES SENSIBLEMENT IDENTIQUES A CELLES OBTENUES AVEC LA METHODE A L'ACETATE DE CALCIUM A CHAUD (fig. 10).

Ces deux sortes de dosage permettent de déterminer la teneur totale en fonctions acides, libres ou bloquées.

Troisième test. - Les liaisons lactones ne sont que partiellement hydrolysées en milieu acide (73). Il se fait un équilibre entre la lactone et l'acide libéré qui est fonction de la nature du produit, du pH, du milieu et de la température.

Par contre, les liaisons esters sont entièrement hydrolysables par les acides.

Aussi avons-nous cherché à déterminer la nature des liaisons qui bloquent une partie des fonctions acides, créées par l'oxydation, en utilisant cette différence de propriétés.

Nous avons hydrolysé les produits d'oxydation par une solution d'acide chlorhydrique à chaud. Au cours de ce traitement, une partie ou la totalité des échantillons peut être dissoute. Comme pour le test précédent, nous avons évité d'avoir à récupérer des produits entre l'hydrolyse et la détermination de la nouvelle teneur en fonctions acides.

Les échantillons sont traités par une solution d'acide chlorhydrique N/50 à 80°C, puis on titre potentiométriquement l'ensemble par une solution de soude N/50. L'augmentation de l'acidité totale, par rapport à l'acide chlorhydrique engagé, permet de déterminer la teneur en fonctions carboxyles.

Avec l'échantillon 5, nous avons suivi la variation du taux d'acide au cours de l'hydrolyse (tableau n° 13).

Durée de réaction en heures	0	3	5	6	8
M.mol.COOH/reste glucose	21,5	36,5	40	43,5	43,5

Tableau n° 13

La teneur obtenue pour cet échantillon, par dosage potentiométrique en présence de la même quantité d'acide chlorhydrique, mais sans avoir laissé réagir, est identique à celle déterminée potentiométriquement en présence de bromure. La titration est simplement plus longue, car l'équilibre n'est pas immédiat.

Au cours de l'hydrolyse, il y a augmentation du nombre de fonctions acides, jusqu'à six heures de traitement. Tous les échantillons ont été traités de façon identique, mais pendant huit heures, durée qui a été choisie pour des raisons pratiques (tableau n° 14).

Produit	Amidon gélatinisé	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5
m.mol.COOH/reste glucose ap.hydrolyse HCl	0,3	13,8	16	22,5	33	43,5
COOH ap.trait. HCl COOH p/méth.potentio.		1,79	1,65	1,53	2,01	2,03

Tableau n° 14

L'augmentation de la teneur en fonctions carboxyles est moindre par traitement acide que par traitement alcalin (fig.10). Une partie des fonctions acides est donc vraisemblablement bloquée sous forme de liaisons lactones avec un groupe alcoolique.

Cette série de tests ne permet toutefois pas de conclure à l'absence de liaisons esters.

Où peuvent se situer les fonctions acides sur le motif glucosidique ?

Par le dosage des acides uroniques, nous savons que la moitié des fonctions carboxyles totales, libres ou bloquées, sont sur le carbone 6. Comme la fonction glycol sur les carbones 2 et 3 est restée intacte, les autres fonctions acides sont sur le carbone 1.

e) Remarque - Il était intéressant de se demander quelle était réellement la teneur en fonctions carbonyles, puisque, lors des premiers dosages à l'hydroxylamine que nous avons effectués, une fraction des groupes lactones ou esters pouvait réagir à pH 4,5 pour former des acides hydroxamiques. Dans ce but, on a traité préalablement les échantillons par l'acétate de calcium à chaud pour détruire les lactones ou esters, et ensuite, on a procédé normalement au dosage des groupes carbonyles.

Les chiffres obtenus, rassemblés dans le tableau n° 15 montrent qu'il y a eu effectivement une petite quantité de liaisons esters ou lactones qui ont réagi en conduisant aux acides hydroxamiques.

Par différence entre les fonctions carbonyles totales et les fonctions aldéhydiques, on peut déduire les fonctions cétoniques (tableau n° 15).

Produit	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5
m.mol. >CO/reste glucose après traitement acétate à froid	4	5,5	7,5	8	12
m.mol. >CO/reste glucose après traitement acétate à chaud	3,5	4,5	7	7,5	11,5
m.mol. CHO/(tableau n° 5) reste glucose	2,5	3	4	4,5	6
m.mol. CO cétonique/ reste glucose	1	1,5	3	3	5,5

Tableau n° 15

Comme la fonction glycol sur les carbones 2 et 3 est restée intacte et comme il y a des fonctions acides sur le carbone 1, il est logique de situer ces fonctions sur le carbone 5, dans le même motif qui porte une fonction acide gluconique (fig. 11).

C - CONCLUSIONS -

Par l'oxydation de l'amidon au bioxyde de chlore en milieu anhydre, on obtient des produits contenant essentiellement des fonctions carboxyles. Une partie de ces dernières sont bloquées sous forme de liaisons lactones et peut-être aussi d'esters.

La teneur en acides uroniques est la moitié de celle en fonctions acides totales, libres ou bloquées.

Le pouvoir réducteur des produits augmente au cours du traitement. Il est dû à l'apparition de fonctions aldéhydiques vraies.

La teneur en fonctions acides uroniques est la même que celle déterminée par la méthode de dosage à l'acétate de calcium à froid. C'est un résultat voisin de celui que nous avons trouvé pour les échantillons obtenus par action du peroxyde d'azote, sans pouvoir l'expliquer.

Aussi pour essayer d'éclaircir la nature des liaisons qui bloquent les fonctions carboxyles dans ces produits d'oxydation au peroxyde d'azote, avons-nous repris leur étude en appliquant les méthodes d'investigation originales que nous avons mis en oeuvre pour les dérivés oxydés au bioxyde de chlore.

o o

o

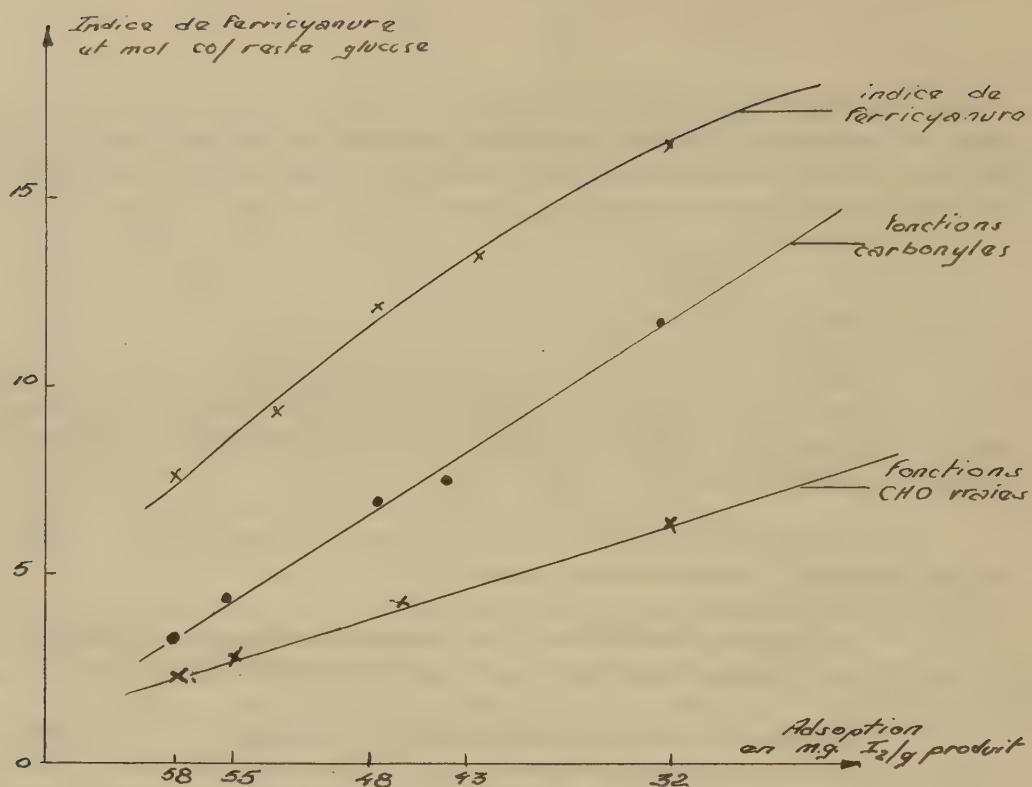


Fig. 7

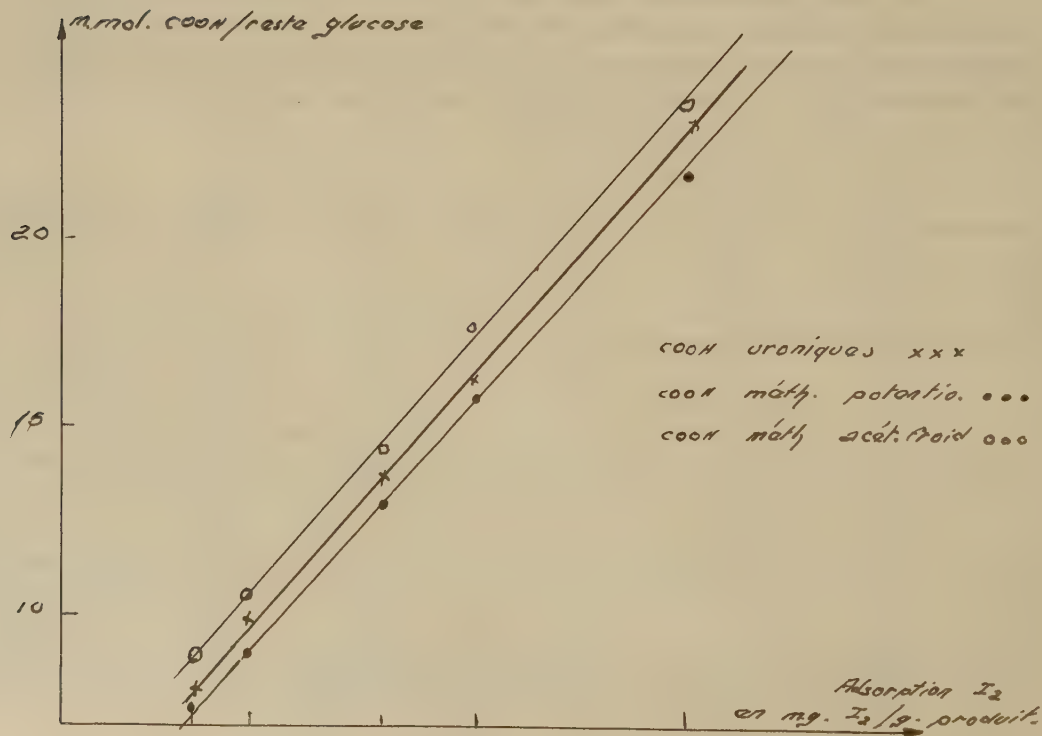


Fig. 8

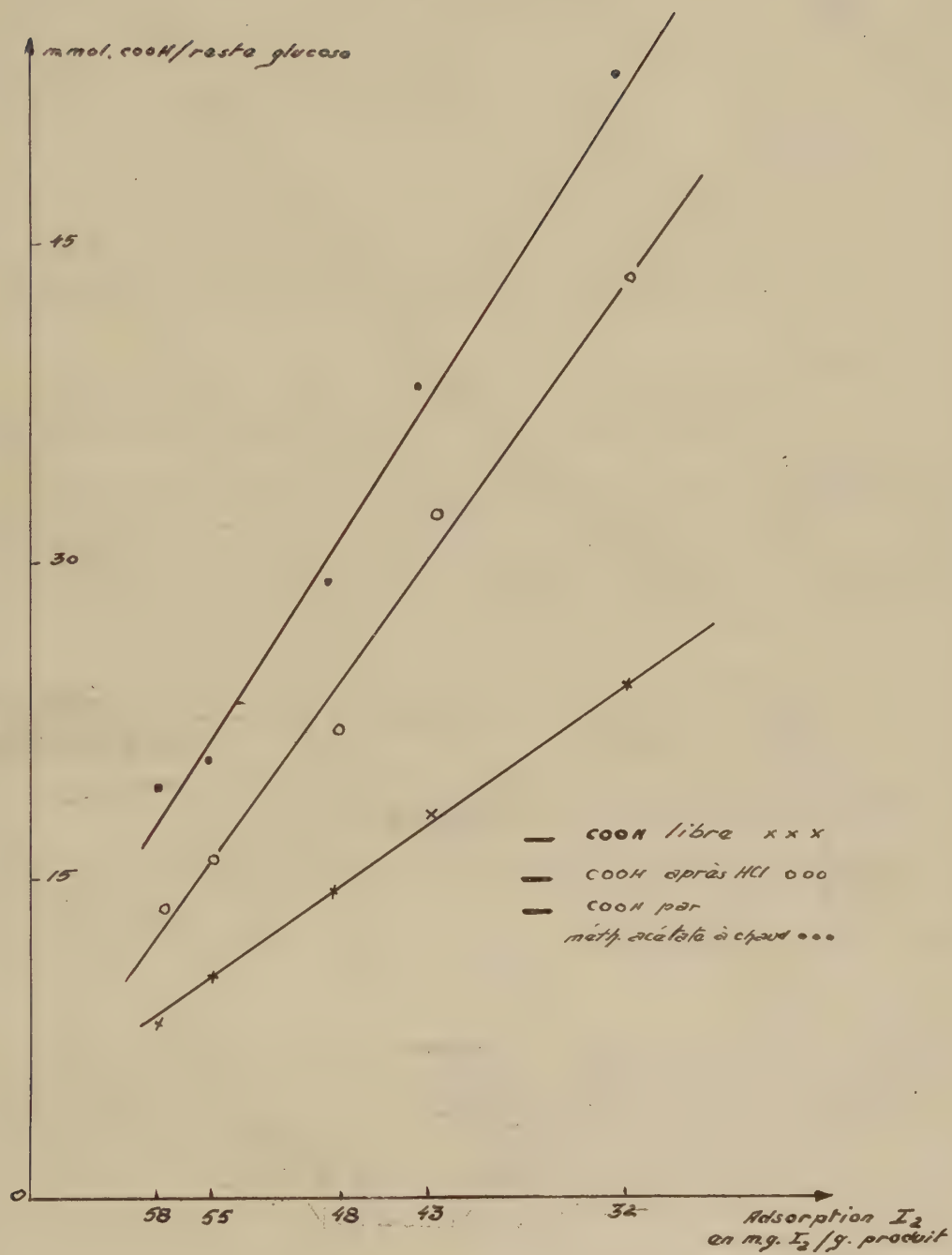


Fig. 10

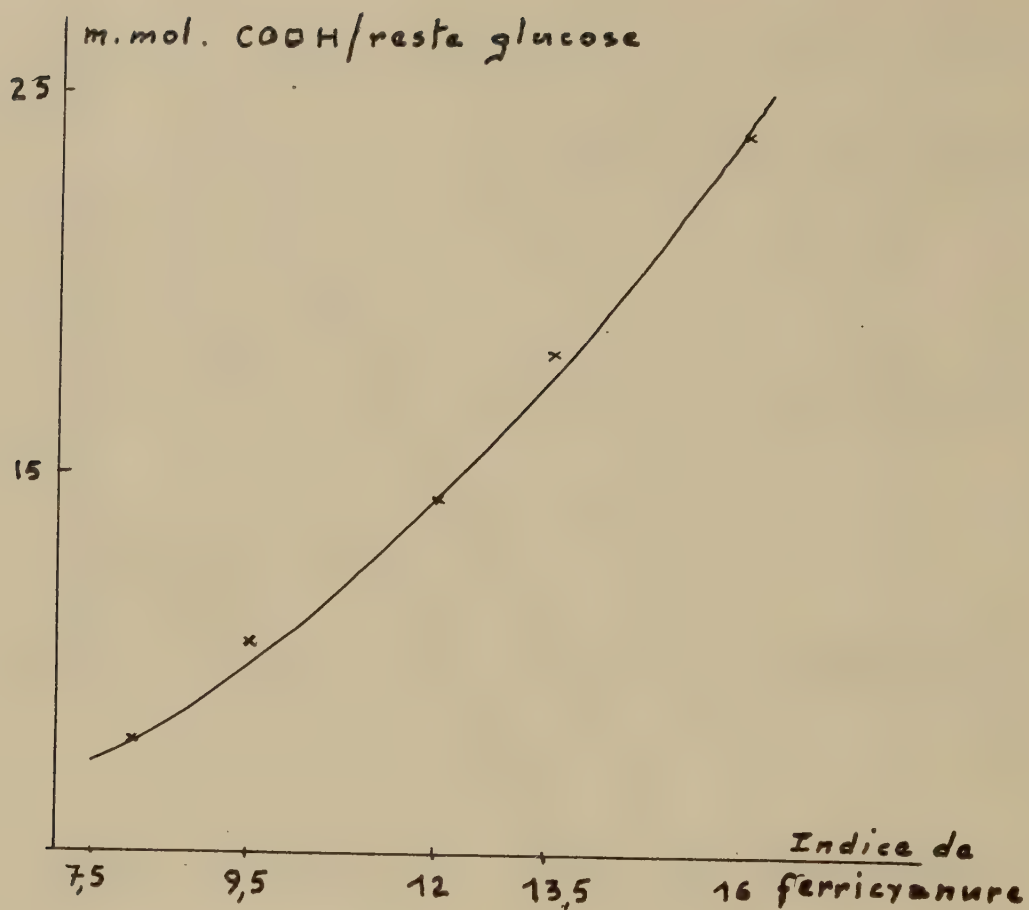


figure 9

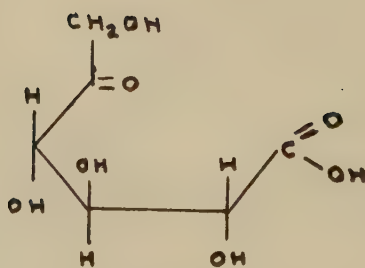


figure 11

CHAPITRE III

COMPARAISON ENTRE LES PRODUITS D'OXYDATION

OBTENUS PAR LE BIOXYDE DE CHLORE ET LE PEROXYDE D'AZOTE

A - CONSTITUTION DES PRODUITS OXYDES AU PEROXYDE D'AZOTE -

Les méthodes analytiques appliquées aux produits d'oxydation par le peroxyde d'azote étaient assez élémentaires (pouvoir réducteur, dosage des fonctions glycols, acides uroniques, acides par la méthode à l'acétate de calcium à froid) et nous les avons complétées en dosant : les fonctions carbonyles, acides par la méthode potentiométrique, et acides bloquées.

1 - *Fonctions carbonyles* - Elles sont dosées avec l'hydroxylamine à pH 4,5 sur les échantillons traités au préalable à l'acétate de calcium à froid (tableau n° 16).

Produit	Amidon gélatinisé	Echantillon 1A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D
m.mol. CO/reste glucosæ	0,2	38	62	110	135

Tableau n° 16

Comme le pouvoir réducteur est très élevé, nous avons recherché s'il n'y avait pas de fonctions aldéhydiques vraies. Les échantillons sont oxydés par une solution de chlorite acide à froid. Après ce traitement, la nouvelle teneur en fonctions acides a été déterminée par la méthode à l'acétate de calcium à froid (tableau n° 17).

Produit	Amidon gélatinisé	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D
m.mol. COOH/reste glucose avt traitement chlorite	1	60	290	720	850
m.mol. COOH/reste glucose après traitement chlorite	3	90	337	807	950
m. mol. CHO / reste glucose	0	28	45	85	98

Tableau n° 17

Il y a une assez grande quantité de fonctions aldéhydiques vraies. C'est ce qui explique, en partie, la présence d'un pouvoir réducteur élevé. Contrairement aux conclusions de Kerr, l'hydrolyse n'en est pas la seule cause.

Pour connaître la position de ces fonctions sur le motif de base glucosidique, nous avons déterminé la nouvelle teneur en acides uroniques des échantillons traités au chlorite acide (tableau n° 18).

Produit	Amidon gélatinisé	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D
m.mol. COOH uroniques reste glucose avant traitement chlorite	8	70	310	750	800
m.mol. COOH uroniques reste glucose après traitement chlorite	9	97	357	832	904
m.mol. COOH uroniques reste glucose sur le carbone 6	0	26	46	81	103

Tableau n° 18

Les fonctions aldéhydiques vraies se situent toutes sur le carbone 6, porteur de la fonction alcool primaire.

La différence entre les teneurs en fonctions carbonyles totales et en fonctions aldéhydiques vraies, correspond à la quantité de fonctions cétoniques, en admettant qu'il n'y a pas de liaisons esters ou lactones.

2 - *Fonctions carboxyles* - Pour recouper les résultats obtenus avec la méthode de dosage à l'acétate de calcium à froid, nous avons utilisé le dosage potentiométrique en présence de bromure (tableau n° 19).

Produit	Amidon gélatinisé	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D
m.mol. COOH/reste glucose par méth. potentio.	0,2	34	80		300
COOH par méth. potentio. COOH par méth. acét. à froid		0,75	0,76	,78	0,75

Tableau n° 19

Une partie, 25 % environ, des fonctions carboxyles dosées par la méthode à l'acétate de calcium à froid, échappent au dosage potentiométrique. Rappelons également que les teneurs trouvées en acides uroniques sont nettement supérieures à celles observées par ce dosage (tableau n° 2).

Des fonctions carboxyles sont donc bloquées. Et on constate, en même temps, que la méthode de dosage à l'acétate de calcium à froid titre, en partie tout au moins, des fonctions acides bloquées, tandis que la méthode potentiométrique permet d'obtenir la teneur exacte en acides libres (fig. 13).

3 - *Fonctions acides bloquées* - Au préalable, nous avons fait réagir nos échantillons avec l'hydroxylamine à pH 6. Les produits se sont colorés en rouge avec le chlorure ferrique.

Par la méthode à l'acétate de calcium à chaud, la teneur totale en fonctions acides, libres ou bloquées, a été déterminée avec le mode opératoire mis au point lors de l'étude des produits d'oxydation par le bioxyde de chlore (tableau n° 20).

Produit	Amidon gélatinisé	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D
m. mol. COOH/reste glucose méth. acétate à chaud	2	70	330	850	1000
COOH acétate à chaud COOH acétate à froid		1,15	1,13	1,17	1,2
COOH acétate à chaud COOH par méth. potentio.		1,50	1,50	1,62	1,60

Tableau n° 20

Les fonctions dosées par cette méthode étant supérieures aux acides uroniques, on en déduit qu'il y a au premier stade de l'oxydation, des fonctions acides dans une autre position qu'en 6.

D'autre part, les teneurs en acides uroniques étant supérieures à celles dosées par potentiométrie, on peut en conclure qu'une partie de ces derniers est bloquée.

Afin de différencier si les liaisons sont de type ester ou lactone, les échantillons ont été hydrolysés en milieu acide et en milieu alcalin, comme déjà décrit au chapitre II. Nous avons ensuite déterminé la nouvelle teneur en acides après chaque traitement (tableau n° 21).

Produit	Amidon gélatinisé	Echantillon A	Echantillon B	Echantillon C	Echantillon D
m.mol. COOH/reste glucose après traitement NaOH	0	72	350	900	1950
-COOH ap. traitement NaOH -COOH par méth. acét. à froid		1,20	1,20	1,24	1,23
-COOH ap. traitement NaOH -COOH par méth. potentio.		1,64	1,59	1,72	1,65
m.mol. COOH/reste glucose après traitement HCl	0,2	57	275	715	840
-COOH ap. traitement HCl -COOH p/méth. acét. à froid		0,95	0,95	0,95	0,98
-COOH ap. traitement HCl -COOH par méth. potentio.		1,3	1,25	1,37	1,32

Tableau n° 21

Après hydrolyse alcaline, la teneur en acides est la même que celle obtenue par la méthode à l'acétate de calcium à chaud.

Après hydrolyse acide, la teneur en fonctions carboxyles est inférieure à celle obtenue après traitement alcalin. Il y a donc des liaisons lactones. D'autre part, comme cette teneur est la même que celle obtenue par dosage avec l'acétate de calcium à froid, on peut supposer qu'il y a un deuxième type de liaison qui serait une liaison ester. Ces dernières seraient hydrolysées par traitement avec une solution d'acétate de calcium à froid. Ceci expliquerait la différence avec les teneurs en COOH déterminées par potentiométrie en présence de bromure et par la méthode à l'acétate de calcium à froid, alors qu'avec les produits d'oxydation par le bioxyde de chlore ces deux méthodes de dosage conduisaient au même résultat.

4 - Remarque - Afin de connaître la teneur exacte en fonctions carbonyles, il faut détruire les liaisons lactones et esters. Comme pour les échantillons oxydés au bioxyde de chlore, le dosage a été fait sur des produits traités au préalable par une solution d'acétate de calcium à chaud (tableau n° 22).

Echantillon	A	B	C	D
m. mol. > CO/reste glucose après trait.acét. à froid	38	52	110	135
m. mol. > CO/reste glucose après trait.acét. à chaud	37	53	106	128
différence	1	4	4	7

Tableau n° 22

Par différence avec les fonctions aldéhydiques vraies, on peut calculer la teneur en fonctions cétoniques (tableau n° 23).

Echantillon	A	B	C	D
m.mol. > CO/reste glucose après traitement acét. à chaud	37	53	106	128
m.mol. - CHO/reste glucose	28	45	85	98
m.mol. > CO cétoniques / reste glucose	9	13	21	30

Tableau n° 23

Comme précédemment, pour les produits d'oxydation au bioxyde de chlore, on constate la formation de faibles quantités d'acides hydroxamiques par réaction avec l'hydroxylamine, par contre la proportion de groupes cétoniques est importante (fig. 12).

5 - Conclusions - Les produits résultant de l'oxydation de l'amidon par le peroxyde d'azote contiennent des acides uroniques accompagnés d'acides gluconiques. Une partie de ces fonctions est bloquée sous forme de liaisons lactones ou esters.

L'oxydation crée aussi des fonctions aldéhydiques vraies sur le carbone 6 et des groupes cétoniques vraisemblablement sur le carbone 5.

B - COMPARAISON DES RESULTATS -

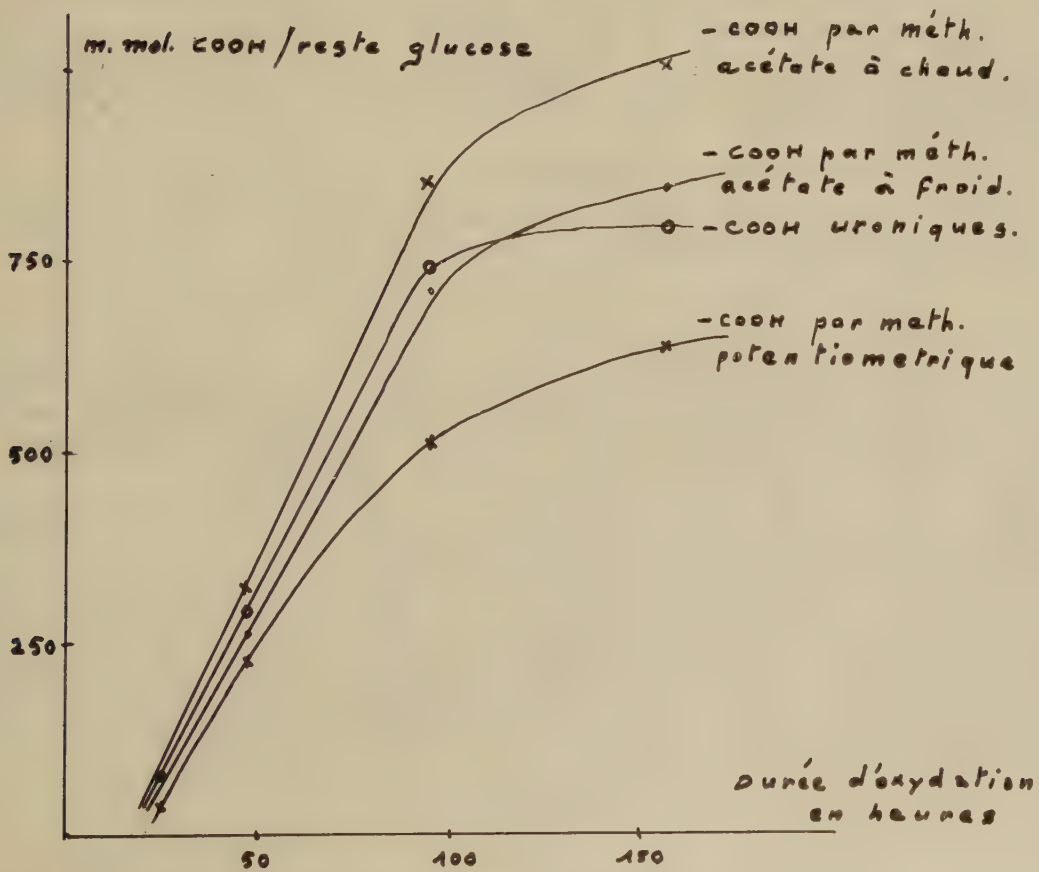
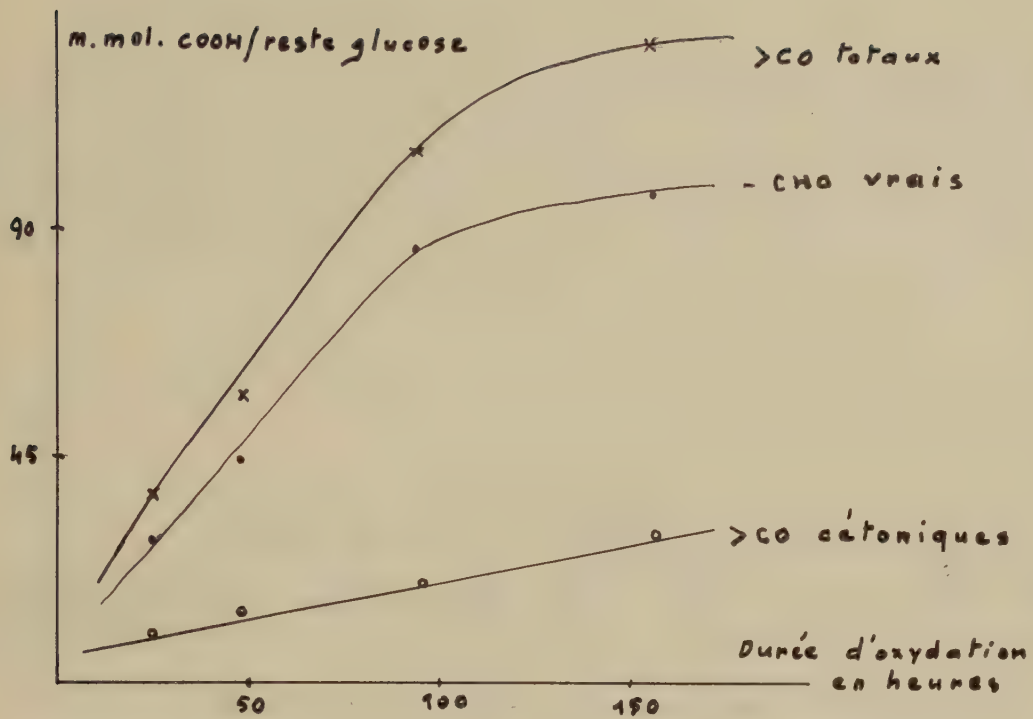
Le pouvoir réducteur des dérivés d'oxydation par le peroxyde d'azote est beaucoup plus accentué, avec présence de fonctions aldéhydiques en 6. D'autre part, la proportion d'acides uroniques est nettement plus grande.

A côté de ces différences essentielles pour les dérivés des deux séries, il y a des fonctions acides bloquées sous forme de lactones et d'esters.

Dans les produits oxydés par le bioxyde de chlore, la méthode à l'acétate de calcium à froid ne dose que les acides libres, alors que, dans ceux oxydés par le peroxyde d'azote, elle permet en plus de doser des fonctions carboxyles bloquées. Dans ces deux séries de produits, il y a donc vraisemblablement des liaisons de types différents.

o o

o



Figures 12 - 13

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

I - OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'AZOTE -

A - PREPARATION ET PURIFICATION DU PEROXYDE D'AZOTE -

On réduit HNO_3 , de densité comprise entre 1,4 et 1,6 par As_2O_3 (75). Il se forme à peu près uniquement du N_2O_4 , à côté de traces de NO .

L'appareillage utilisé est le suivant (fig.14) :

- A ... Soxhlet d'un litre, muni d'un tube de verre, plongeant jusqu'au fond du récipient, servant de soupape.
- B ... Tube contenant un peu d' H_2SO_4 servant de compte-goutte pour l'arrivée d'air sec dans l'appareil. L'oxygène transforme NO en N_2O_4 .
- C et E Flacons pour la condensation de l'eau.
- D ... Tube en U contenant des billes de verre, plongé dans un bain de glace et de NaCl .

Les bouchons sont en liège enduit de silicate.

Le débit d'air sec est réglé suivant la figure 15.

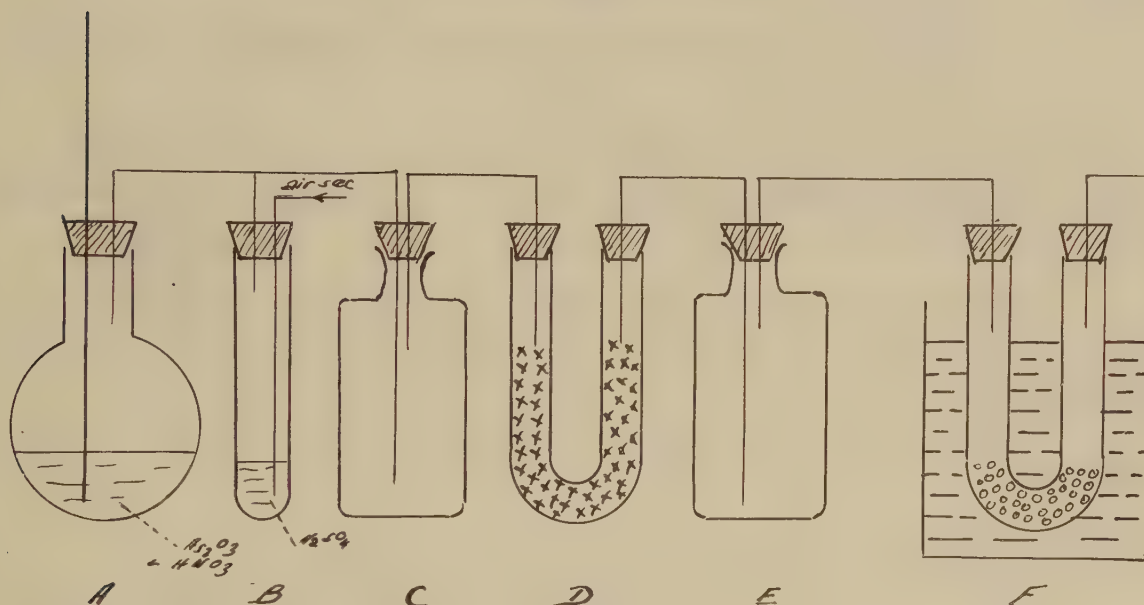
On traite 100 g. As_2O_3 par un mélange de 150 cm³ HNO_3 fumant et de 50 cm³ HNO_3 technique. Le Soxhlet est placé dans un bain-marie que l'on chauffe lentement jusqu'à ce que la réaction démarre. On arrête alors le chauffage, puis on le reprend en fin de réaction.

Le N_2O_4 se condense dans le tube F. Le courant d'air est réglé de façon que le peroxyde ne soit pas entraîné.

En fin d'opération on distille le contenu du tube (F). Ce dernier est retiré du bain congelant, puis une de ses extrémités est bouchée tandis qu'on ajuste à l'autre un tube fin qui plonge dans une ampoule à sceller, elle-même placée dans un bain congelant. Quand tout le peroxyde a distillé, l'ampoule est fermée pour être stockée avant purification par distillation sur du CuSO_4 anhydre.

B - PREPARATION D'AMIDON GELATINISE -

15 g. de fécule de pomme de terre sont mis en suspension dans 100 cm³ d'eau. On chauffe sous agitation jusqu'à ébullition. Après 15 minutes, l'empois est versé dans deux litres d'acétone sous très violente agitation. L'amidon reprécipite sous forme de poudre fine et poreuse. On le laisse décanté, lave cinq fois, avec 100 cm³ d'acétone, puis sèche sous vide en présence de P₂O₅.



Appareil pour la fabrication de N₂O₄
Fig 14

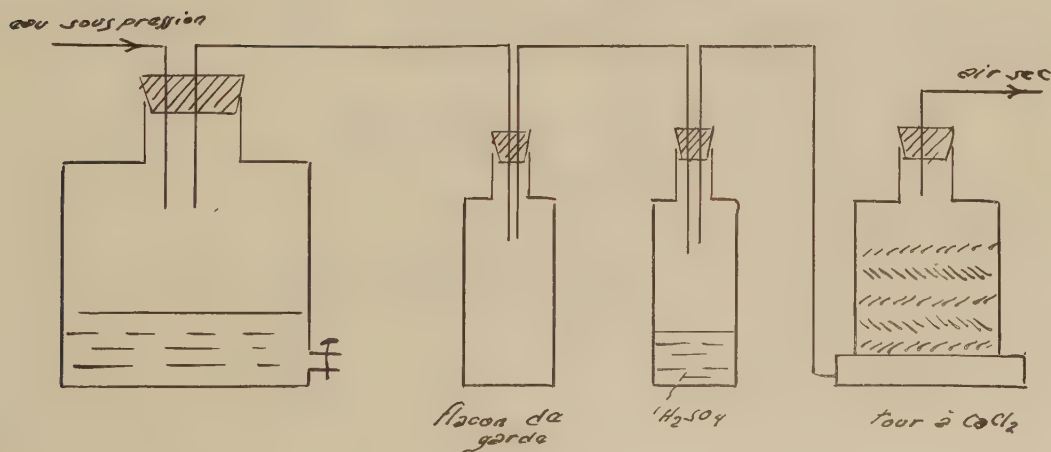


Fig 15

C - OXYDATION PAR LE PEROXYDE D'AZOTE -

L'appareillage utilisé dérive de celui employé par YAKEL et KENYON (12) (fig. 16) :

- A ... Ballon 1 l. contenant N_2O_4 + P_2O_5
- B ... Chambre de réaction : l'amidon repose sur une plaque de verre (C) perforée, recouverte d'une toile de verre.
- D ... Thermomètre
- E ... Bouchon rodé permettant de faire des prises au cours de l'oxydation.
- F et G Robinets trois voies, utilisés pour le séchage de l'appareil avant réaction
- H ... Réfrigérant à boules.

Avant l'oxydation, on fait le vide dans la chambre de réaction par l'intermédiaire des deux robinets (F et G), en la reliant à un récipient contenant du P_2O_5 .

Dans le ballon A on engage 200 g. de N_2O_4 et 300 g. de P_2O_5 et on chauffe légèrement. Le peroxyde diffuse lentement dans la chambre de réaction, puis revient au ballon (A). Il s'échappe un peu de gaz par le réfrigérant (H).

Au cours de l'oxydation, les échantillons sont prélevés par l'orifice (E).

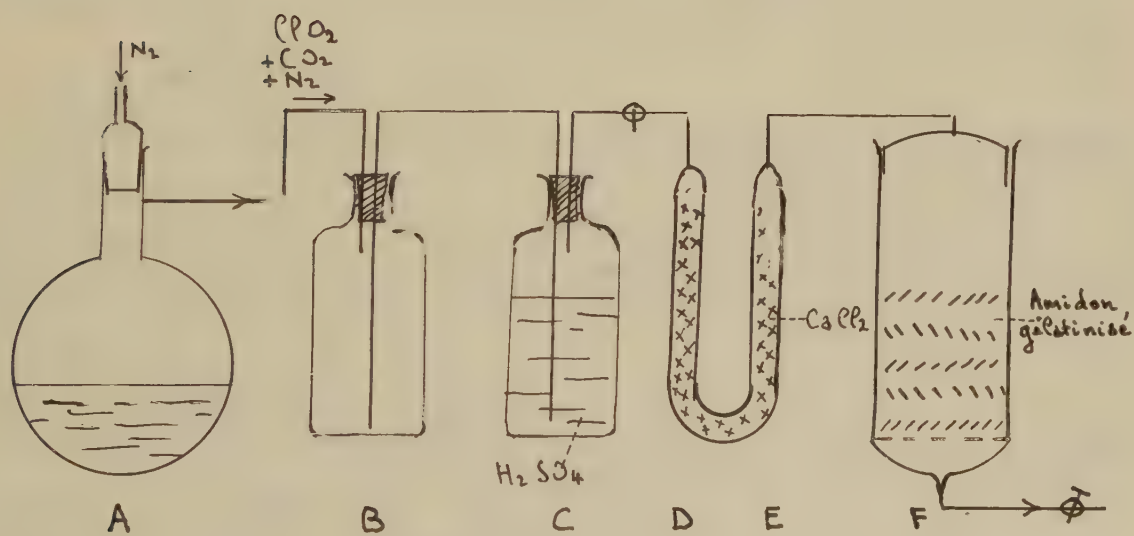
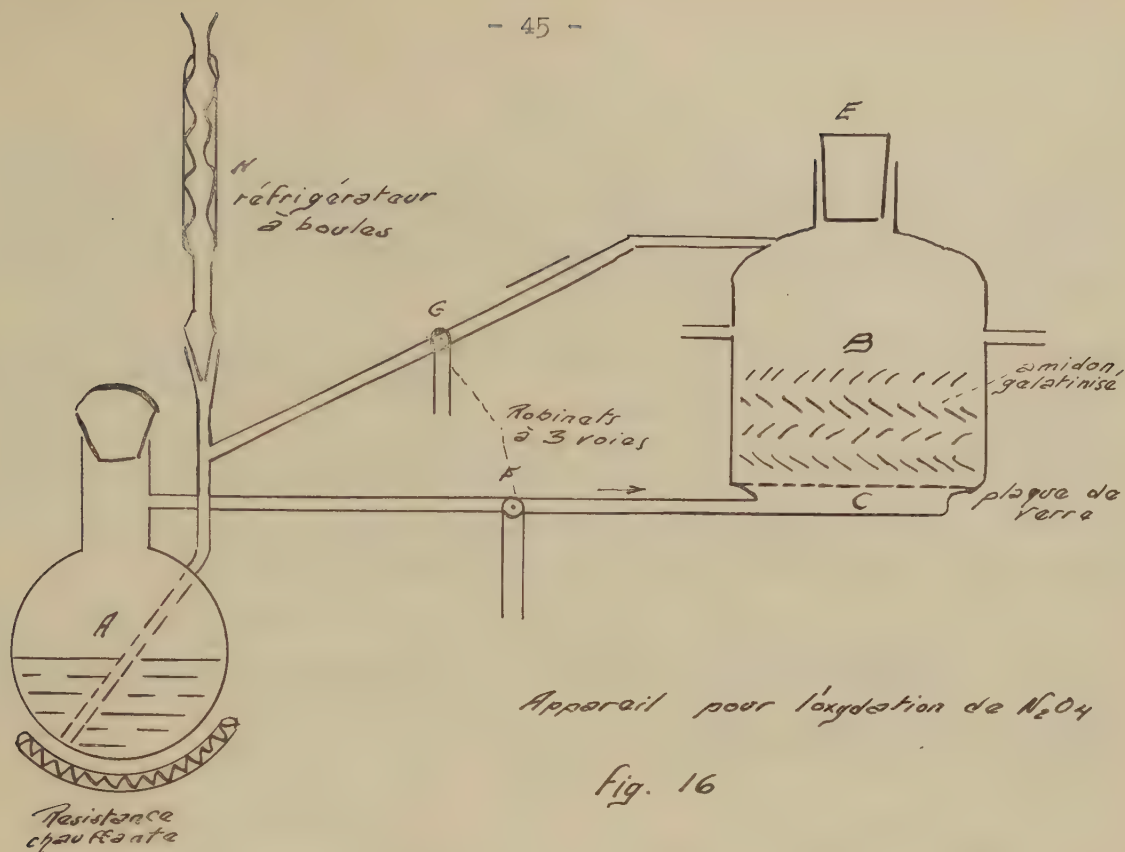
II - OXYDATION PAR LE BIOXYDE DE CHLORE -

Le ClO_2 est préparé par réduction du NaClO_3 avec l'acide oxalique en milieu H_2SO_4 dilué (76,77).

La préparation de l'amidon gélatinisé est la même que précédemment.

L'appareil utilisé pour l'oxydation est le suivant (fig. 17) :

- A ... Ballon 1 l. contenant NaClO_3 , acide oxalique et H_2SO_4
Arrivée d'azote par le haut.
- B ... Flacon de garde
- C ... Flacon laveur à H_2SO_4 concentré
- D ... Robinet trois voies
- E ... Tube à CaCl_2
- F ... Chambre de réaction. L'amidon repose sur une plaque de verre perforée, recouverte d'une toile de verre.
- G ... Robinet deux voies.



Dans le ballon A, on engage : 160 g. de NaClO_3 , 135 g. d'acide valérique et 340 cm³ d' H_2SO_4 dilué (30 cm³ d'acide concentré dans 166 cm³ d'eau). On chauffe à 50°C au bain-marie, puis on arrête jusqu'à ce que la température du bain revienne à 35°C. On fait alors remonter la température lentement pour terminer, après sept heures de réaction, à 45°C.

Après avoir arrêté le chauffage, on balaye l'appareil pendant trente minutes avec de l'azote. Puis, le ballon (A) étant bien revenu à la température ambiante, on l'ouvre et le courant d'azote est introduit par (D). Après trente minutes on arrête le balayage. Par les robinets (D) et (G) on isole la chambre de réaction et le tube à CaCl_2 de l'air extérieur.

Si la température ambiante dépasse 15°C, il faut refroidir le flacon laveur à H_2SO_4 avec un courant d'eau froide.

Au cours de nos travaux, nous avons eu à déplorer quelques explosions qui, en général, se produisent dans la partie de l'appareillage située avant la chambre de réaction. Aussi avons-nous fait arriver le gaz par le haut de ce récipient. Le souffle de l'explosion plaque alors l'amidon sur le fond et le produit est récupérable.

III - DOSAGE DES GROUPES FONCTIONNELS -

1/ FONCTIONS GLYCOLS -

La solution d'acide periodique est tamponnée à pH 4,2.

- *Solution oxydante* - Dissoudre 8,6 g. de NaIO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$ dans un peu d'eau avec 25 cm³ de CH_3COOH glacial. Puis diluer à un litre en ajoutant 30 g. de CH_3COONa .

- *Titre de la solution* - A 10 cm³ de la solution précédente, on ajoute 20 cm³ d'une solution de KI à 20 g/l, plus 10 cm³ de H_2SO_4 1:10. On titre par le thiosulfate N/20.

- *Conduite du dosage* - Etant donné que les échantillons d'amidon oxydé se dispersent assez facilement au cours de l'oxydation, pour suivre la consommation d'acide periodique en fonction du temps, nous avons opéré ainsi :

Dans un erlenmeyer de 300 cm³, placer 0,2 g. du produit à analyser et ajouter 200 cm³ de la solution oxydante. On prépare autant d'essais que l'on désire de points sur la courbe représentative de la consommation d'acide periodique en fonction du temps.

Le titre de la solution employée est déterminé avant les dosages.

Après vingt quatre heures, la consommation d'oxydant n'augmente plus pendant un certain temps. C'est cette dernière valeur qui correspondant à la transformation complète des fonctions glycols.

- Calcul de la consommation d'acide periodique -

1 mole $\text{HIO}_4 \longrightarrow 160.000 \text{ cm}_3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ N}/20$

1 mole $\text{HIO}_3 \longrightarrow 120.000 \text{ cm}_3 \quad "$

La réduction d'une mole de HIO_4 en HIO_3 correspond donc à un volume de 40.000 cm_3 de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ N}/20$

Si :

- "a" est la consommation en thiosulfate pour une prise de 10 cm_3 de la solution de départ,
- "b" est la consommation en thiosulfate pour une prise de 10 cm_3 faite sur un essai d'oxydation,
- "p" le poids du produit engagé,

$$\begin{aligned} \text{consommation mole } \text{HIO}_4/\text{reste glucose} &= \frac{(a-b) \times 162 \times 20}{40.000 \times p} \\ &= \frac{(a-b) \times 162}{2000 \times p} \end{aligned}$$

2/ POUVOIR REDUCTEUR -

Solutions utilisées :

- Solution I : 16,5 g. de ferricyanure de potassium et 22 g. de Na_2CO_3 dans un litre.
- Solution II : 200 cm_3 CH_3COOH glacial, 70 g. KCl et 20 g. $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ dans un litre.
- Solution III : 40 g. de KI dans 200 cm_3 .
- Solution IV : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ N}/20$

Environ 0,1 à 0,25 g. de produit sont agités dans un erlenmeyer de 200 cm_3 avec 25 cm_3 d'eau. On chauffe au bain-marie bouillant pendant 5 à 15 minutes pour bien disperser le produit. Après refroidissement, on ajoute exactement 25 cm_3 de la solution I. Le tout est chauffé exactement 15 minutes au bain-marie bouillant, puis refroidi rapidement sous courant d'eau. Alors on ajoute 60 cm_3 de la solution II et on agite vigoureusement. Quand il ne se dégage plus de CO_2 , on met 20 cm_3 de la solution d'iodure et l'on titre par le thiosulfate.

Il faut faire un essai à blanc, sans amidon.

L'indice de ferricyanure est la quantité équivalente de thiosulfate $\text{N}/20$ qui correspond au pouvoir réducteur d'un gramme de produit.

$$\text{Indice de ferricyanure} = \frac{(\text{cm}_3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ blanc} - \text{cm}_3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ essai}) \times 10}{\text{poids produit} \times 20}$$

3/ FONCTIONS CARBONYLES -

50 g. NH_2OH , HCl pur sont dissous dans de l'eau. On porte le volume à 900 cm^3 environ. On ajoute de la soude $\text{N}/2$ pour arriver à pH 5 et on ajuste alors à un litre.

Il faut une quantité de produit à analyser telle que le pH de la solution, après réaction, soit supérieur à 4.

Dans un erlenmeyer sont mis le produit à analyser et 50 cm^3 de la solution d'hydroxylamine. Après réaction, on peut opérer de deux manières :

- soit centrifuger la solution et faire une prise de 25 cm^3 que l'on titre,
- soit titrer directement l'ensemble.

Dans les deux cas, nous avons obtenu rigoureusement les mêmes résultats.

La titration se fait en déterminant la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour revenir à pH 3,5 - 3. Par différence avec un témoin, solution n'ayant pas réagi sur un échantillon, on calcule la quantité d'hydroxylamine ayant disparu.

On peut opérer en présence de Bleu de bromophénol avec une solution d'acide chlorhydrique $\text{N}/10$. Mais le virage n'est pas très sensible avec cet indicateur, aussi avons-nous utilisé un pH-mètre, type Heito.

Nous avons déterminé, sur un échantillon d'amidon oxydé au peroxyde d'azote, le temps nécessaire pour que toutes les fonctions carbonyles réagissent (tableau n° 24).

Temps de réaction en heures	10	15	20
Echantillon B m. mol. CO/reste glucose	48	57,1	56,9

Tableau n° 24

Aussi pour tous les produits à analyser, nous avons adopté un temps de réaction de vingt heures.

$$\text{m. mol. CO/reste glucose} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ HCl témoin} - \text{cm}^3 \text{ HCl essai}) \times 162}{10 \times \text{poids produit.}}$$

Comme on l'a dit précédemment, il est également nécessaire de bloquer les fonctions acides et éventuellement aussi les fonctions lactones et esters.

Dans le premier cas (fonctions acides) 5 g. de produit sont traités par 200 cm^3 d'une solution $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{Ca}$ $\text{N}/1$ pendant quinze heures. On ajoute alors 500 cm^3 d'alcool à 96° pour reprécipiter les produits d'oxydation solubles, on centrifuge et on lave à l'alcool.

Dans le deuxième cas (esters et lactones), on chauffe 5 g. de produit avec 200 cm³ (CH₃CO)₂ Ca N/1, à 80°C pendant deux heures. Après refroidissement, on opère comme précédemment.

4/ FONCTIONS ALDEHYDIQUES VRAIES -

Selon ELLINGTON et PURVES (78), 1 g. de produit est oxydé par 150 cm³ d'une solution contenant 6 g. NaClO₂ et 30 % CH₃ COOH. Après trois heures de réaction, on ajoute 500 cm³ d'alcool à 96°C pour reprécipiter les produits d'oxydation solubles, centrifuge et lave à l'alcool.

Pour libérer les fonctions acides, on fait réagir par deux fois, avec une solution d'HCl N/20 pendant une demi-heure, puis on ajoute de l'alcool à 96° et centrifuge. Après le deuxième traitement à l'acide, on dilue à l'alcool, centrifuge, puis lave le résidu à l'alcool.

Nous avons vérifié sur une dextrine, obtenue par hydrolyse acide de l'amidon, que ce traitement à l'acide était sans conséquence (tableau n° 25).

Temps de réaction en heures avec HCl N/20	0	0,5	1	5
Indice Ferricyanure	21,5	21,5	21,5	21,7

Tableau n° 25

5/ FONCTIONS CARBOXYLES (METHODE A L'ACETATE DE CALCIUM A FROID) -

On utilise deux solutions différentes suivant la teneur en fonctions acides :

- Si la teneur est inférieure à 150 m. mol COOH/reste glucose, on opère avec une solution d'acétate de calcium 0,05 molaire. Après réaction, l'acide acétique est titré par une solution de soude N/10, en présence d'un indicateur mixte :

Rouge de Crésol 0,02 %, 1 volume
Bleu de thymol 0,02 %, 2 volumes.

- Si la teneur est supérieure à 150 m. mol. COOH/reste glucose, on emploie une solution d'acétate de calcium 0,5 molaire. Après réaction, l'acide acétique est titré par une solution de soude N/10 en présence du même indicateur mixte que dans le cas précédent.

La quantité de produit varie de 0,5 à 3 g. par essai, pour avoir un pH final voisin de 6,5.

Le produit est mis à réagir avec 50 cm³ de la solution d'acétate de calcium pendant quinze heures. Puis on peut opérer de deux manières :

- centrifuger et faire une prise de 25 cm³ que l'on titre par la soude
- soit titrer l'ensemble par la soude.

Dans les deux cas, nous avons obtenu rigoureusement les mêmes résultats.

Nous avons vérifié, sur l'échantillon 4 (amidon oxydé au ClO₂), que le temps de réaction avec la solution d'acétate était suffisant (tableau n° 26).

Temps de réaction en heures	10	15	30
m.mol. COOH/reste glucose	18,5	19	19,2

Tableau n° 26

La solution d'acétate de calcium doit être fraîchement préparée, son pH variant au bout de vingt quatre heures.

La solution de soude doit être exempte de carbonate, car le pH de virage est compris entre 8 et 9.

Il faut faire un essai à blanc, sans amidon.

$$\text{m.mol. COOH/reste glucose} = \frac{(\text{cm}_3 \text{ NaOH essai} - \text{cm}_3 \text{ NaOH témoin}) \times \text{normalité} \times 162}{\text{poids produit sec.}}$$

6/ FONCTIONS CARBOXYLES (METHODE POTENTIOMETRIQUE) -

On utilise une solution de NaBr N/1.

0,2 à 1 g. de produit, suivant la teneur en fonctions acides, est mis à réagir dans 100 cm³ de la solution de bromure. Après réaction, on titre par la soude N/100 ou N/10 (mêmes conditions que pour la méthode à l'acétate de calcium).

Nous avons utilisé un pH mètre, type Heito. L'agitation a été réalisée par un courant d'azote exempt de CO₂. Le palier de virage est compris entre pH 5 et 8. le pH de la solution de NaBr N/1 (6,6) est pris comme point de virage.

Avec les oxycelluloses, il suffit de laisser réagir les échantillons pendant un quart d'heure avec la solution de bromure, avant de titrer. Pour les produits d'oxydation de l'amidon, nous avons suivi la variation de la teneur en fonctions acides suivant le temps de réaction, avec un amidon oxydé au bioxyde de chlore, l'échantillon 4 (tableau n° 27).

Temps de réaction	1 heure	15 heures	20 heures
m. mol. COOH/reste glucose	5	15,5	16

Tableau n° 27

La réaction est beaucoup moins rapide que pour les oxycelluloses. Cela est vraisemblablement dû au gonflement très lent des produits dans l'eau, à la température ambiante. Nous avons adopté vingt heures comme temps de réaction pour tous les échantillons.

$$\text{m. mol. COOH/reste glucose} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ NaOH}) \times \text{normalité} \times 162}{\text{poids produit}}$$

7/ FONCTIONS ACIDES URONIQUES -

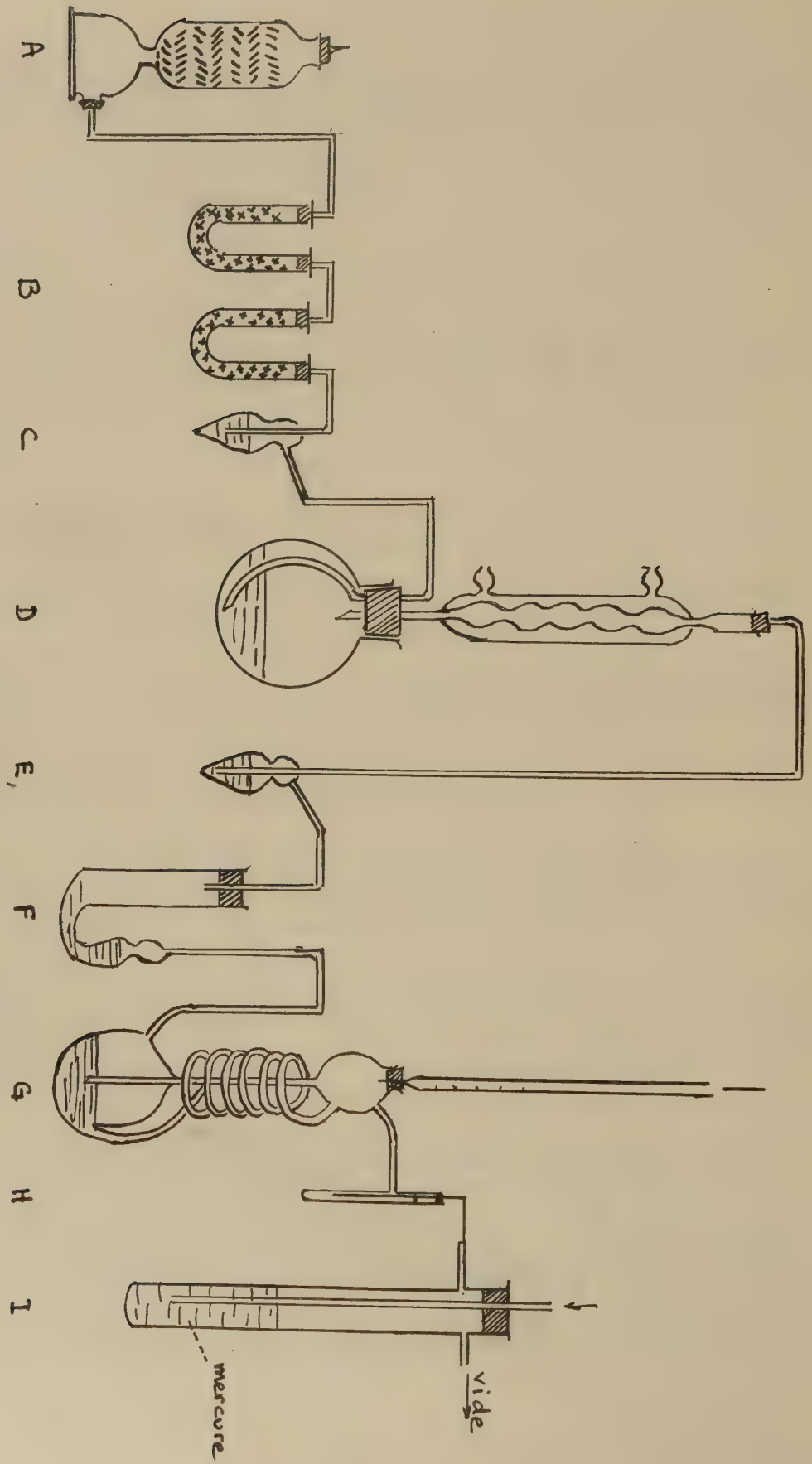
On décarboxyle les échantillons par une solution d'HCl 12 %, à l'ébullition. Le gaz carbonique est entraîné par un courant d'air, qui en est exempt, vers un absorbeur contenant une solution de soude.

Appareil (fig. 18) :

- A tour à KOH
- B tube à chaux - sodée
- C compte-bulle avec eau de baryte pour contrôler s'il ne passe pas de CO₂
- D ballon 500 cm³, contenant l'échantillon et la solution d'HCl 12 %, surmonté d'un réfrigérant.
- E compte-bulle contenant une solution d'AgNO₃ pour contrôler s'il ne passe pas d'HCl.
- F flacon laveur de 100 cm³, renfermant une solution très diluée de NaHCO₃ avec quelques gouttes de Bleu de thymol. Quand il y a du CO₂, la solution est franchement jaune. Quand elle vire au bleu-vert, c'est qu'il n'y a plus de CO₂.
- G absorbeur Armand Gautier contenant 10 cm³ NaOH N/10 et deux gouttes de Phénolphthaléine. Il est surmonté d'une burette remplie d'HCl N/10. En fin d'opération, on titre ainsi directement la soude en excès, en utilisant le courant d'air comme agitateur.
- H et I régulateur de dépression pour assurer la constance du débit d'air traversant l'appareil, quelque soit le réglage de la trompe à vide. Il consiste en un tube qui plonge dans le mercure et est relié à l'air libre. La longueur du tube immergé fixe la valeur de la dépression régnant dans l'appareil. Si la trompe aspire trop fort, l'air rentre par l'intermédiaire de ce tube dans (I).

Pour assurer une plus grande inertie, (I) est relié à l'appareil par un tube capillaire légèrement effilé, dispositif (H).

Mode opératoire - Environ 1 g. de produit est mis dans le ballon (D) avec 100 cm³ HCl 12 %. L'absorbeur étant vide, on chasse tout le CO₂ de l'appareil à l'aide de la trompe à vide, pendant une heure. Le débit est réglé pour qu'il passe une bulle d'air à la seconde dans les comptes-bulles.



Appareil de dosage des fonctions "COOH unique"

Fig. 18

Alors on introduit 10 cm³ NaOH N/10 et deux gouttes de Phénolphtaléine dans l'absorbeur. On refait passer le courant d'air, en réglant pour avoir le même débit que précédemment. En même temps, la solution du ballon est portée à l'ébullition en une heure afin d'éviter tout retour vers le compte-bulle (C).

Après sept heures de réaction, on titre l'excès de NaOH dans l'absorbeur sans toucher au réglage de l'appareil. Il faut faire couler HCl lentement, l'agitation étant faible une trop grande quantité d'acide versée à la fois peut provoquer un dégagement de CO₂.

Il est nécessaire de faire un essai témoin sans échantillon.

$$\text{m.mol.COOH/reste glucose} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ HCl témoin} - \text{cm}^3 \text{ HCl essai}) \times \text{normalité} \times 162}{\text{poids produit.}}$$

Remarque - Pour les échantillons ayant une teneur en acides uroniques supérieure à 200 m.mol.COOH/reste glucose, il faut utiliser une solution NaOH N/2 avec HCl N/2.

8/ HYDROLYSE ACIDE A CHAUD -

L'hydrolyse est réalisée en ampoule scellée. On introduit au fond de celle-ci 0,5 à 1 g. de produit suivant la teneur en fonctions acides, puis 25 cm³ HCl N/50. Alors l'ampoule est fermée, elle doit être suffisamment longue pour qu'il n'y ait aucun échauffement de la solution au cours de cette opération. On la place à l'étuve à 80°C pendant huit heures.

Une durée de chauffage de six heures serait suffisante, comme on l'a vu précédemment pour l'hydrolyse des amidons oxydés au bioxyde de chlore, mais, dans ces conditions, on observe quelquefois que la partie insoluble du produit oxydé colle aux parois. Or, en portant à huit heures la durée de chauffage, on peut éviter cet inconvénient.

Après refroidissement, l'ampoule est ouverte et la pointe est rincée dans un bécher de 200 cm³ où l'on verse le contenu de l'ampoule ainsi que les eaux de lavage. Le volume final est ajusté à 100 cm³ pour tous les essais.

On titre potentiométriquement au pH-mètre Heito par NaOH N/50 ou N/10 suivant la teneur en fonctions acides des échantillons. L'agitation est assurée par un courant d'azote exempt de gaz carbonique.

Il faut faire un essai témoin sans amidon.

Nous avons tracé les courbes représentatives du pH en fonction du volume de soude ajouté pour un essai témoin et un essai avec un amidon oxydé au bioxyde de chlore (fig. 19).

La pente du palier de neutralisation est plus forte pour le témoin. Afin de tenir compte du léger effet tampon dû aux acides carboxyliques, nous avons pris pH 8,5 comme point de virage.

Pour comparer les résultats obtenus après hydrolyse à ceux trouvés pour les échantillons initiaux, tels quels, on opère comme suit :

0,5 à 1 g. de produit est introduit dans un bécher de 200 cm³ avec 50 cm³ d'eau. On chauffe à 80°C pendant quelques minutes pour gonfler le produit à analyser. Après refroidissement, on ajoute 25 cm³ HCl N/50 et on ajuste immédiatement le volume final à 100 cm³. Il ne reste qu'à titrer potentiométriquement comme précédemment.

$$\text{m.mol. COOH / reste glucose} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ NaOH essai} - \text{cm}^3 \text{ NaOH témoin}) \times \text{normalité} \times 162}{\text{poids produit}}$$

9/ HYDROLYSE PAR LA SOUDE -

0,2 à 1 g. de produit est traité à la température ambiante, dans un bécher de 200 cm³ avec 100 cm³ de NaOH N/50. Après cinq heures de réaction, on titre potentiométriquement la soude restante par HCl N/50. L'agitation est obtenue par un courant de gaz carbonique exempt de CO₂.

Un essai témoin, sans amidon, est fait dans les mêmes conditions.

Il faut tenir compte de la carbonatation qui varie suivant chaque essai. Pour cela on titre jusqu'au palier de virage du bicarbonate. C'est le courant d'azote qui chasse le CO₂ de la solution.

Nous avons tracé les courbes représentatives du pH en fonction du volume de soude ajouté, pour un amidon oxydé au bioxyde de chlore et un essai témoin (fig. 20). Au palier de virage du bicarbonate, les acides carboxyliques en solution ont un léger effet tampon. Aussi avons-nous pris comme point de virage, pH 5,5.

$$\text{m.mol. COOH / reste glucose} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ HCl témoin} - \text{cm}^3 \text{ HCl essai}) \times \text{normalité} \times 162}{\text{poids produit.}}$$

10/ ADSORPTION DE L'IODE -

- Appareil (fig. 21)

- A bécher 200 cm³
- B agitateur en verre
- C pont de sel : gélatine + KCl
- D burette 50 cm³
- E microburette 10 cm³
- F électrode de platine

- Solutions utilisées :

- 2 g. I₂ pur, 37 g. KCl, 166 g. KI dans un litre. cette solution est diluée dix fois au moment de l'emploi
- Solution KI 20 %
- Solution KOH N/1
- Solution KOH 5N
- Solution H₂SO₄ N/2

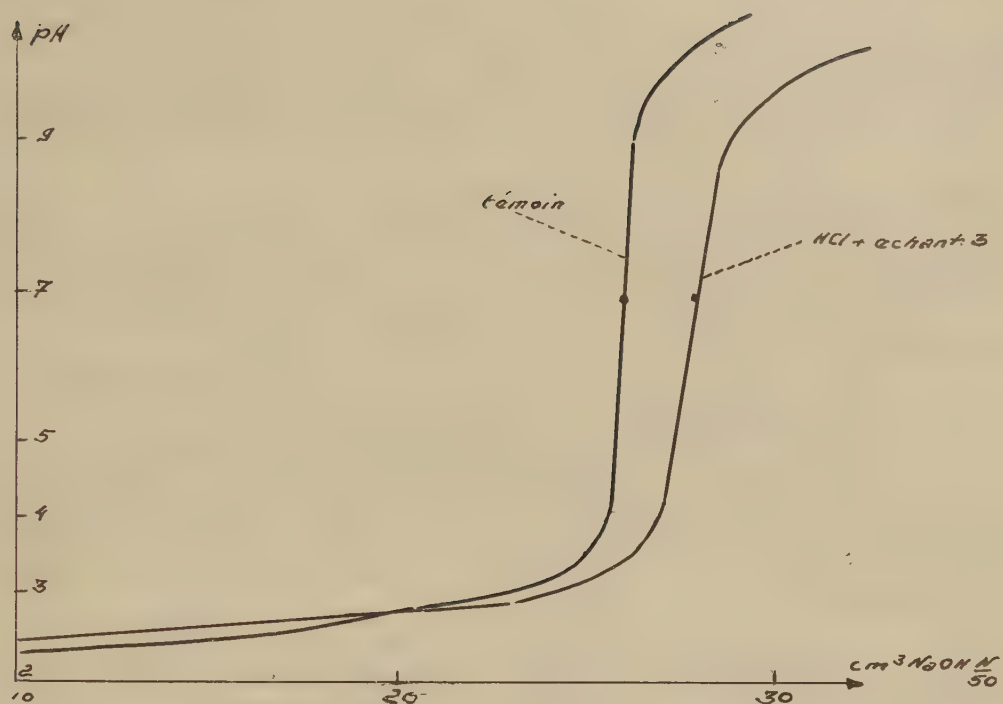


Fig. 19

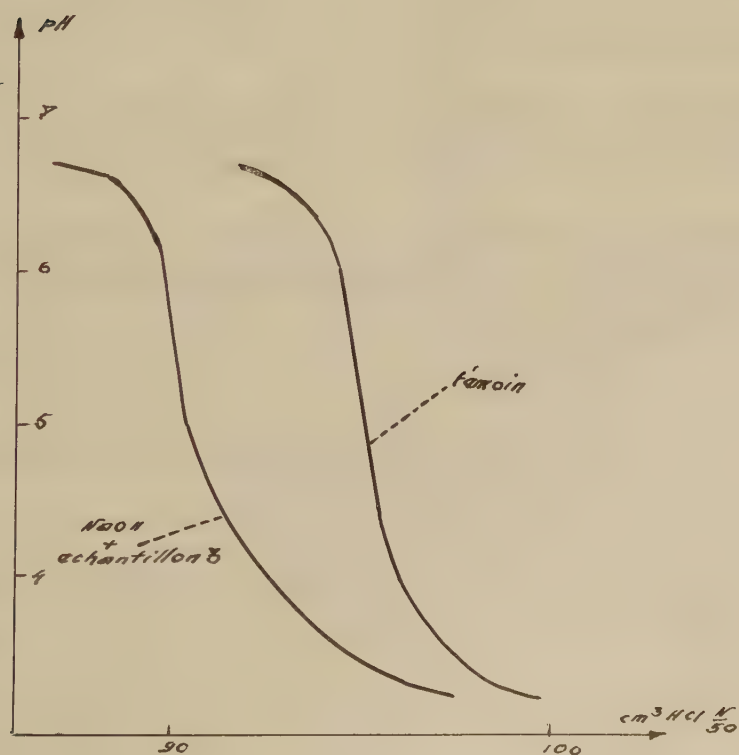


Fig. 20

- Dispersion des produits à analyser -

0,1 à 0,5 g. de produit est introduit dans un ballon jaugé de 100 cm³ avec 50 cm³ d'eau. On porte au bain-marie bouillant pendant cinq minutes pour gonfler les échantillons. Après refroidissement on ajoute 20 cm³ de KOH 5N et ajuste avec de l'eau à 100 cm³. La solution est alors laissée à 0°C pendant douze heures, en agitant de temps en temps.

- Mode opératoire -

Dans le bécher (A₂) on met 25 cm³ de la solution d'amidon, puis on acidifie avec la solution H₂SO₄ N/2 jusqu'à pH 4 (Vert de bromocrésol).

Dans le bécher (A₁), on met 25 cm³ de KOH N/1, puis on acidifie avec H₂SO₄ N/2 jusqu'à pH 4. C'est l'essai témoin.

Dans les deux béchers on met 10 cm³ de la solution d'iodure.

Le millivoltmètre est alors réglé au zéro.

Dans le bécher (A₁), on verse la solution d'iode, au moyen de la microburette, par fraction d'un demi-centimètre cube. A chaque fois, on ajoute dans le bécher (A₂) la quantité de solution d'iode qu'il faut, au moyen de la burette (D), pour ramener la différence de potentiel à la valeur initiale.

Si on néglige la légère différence de volume dans les deux réipients, la concentration en iode libre dans les deux solutions est la même à l'équilibre. Celle-ci est, de plus, proportionnelle au volume de la solution d'iode ajoutée dans l'essai témoin par la microburette (E).

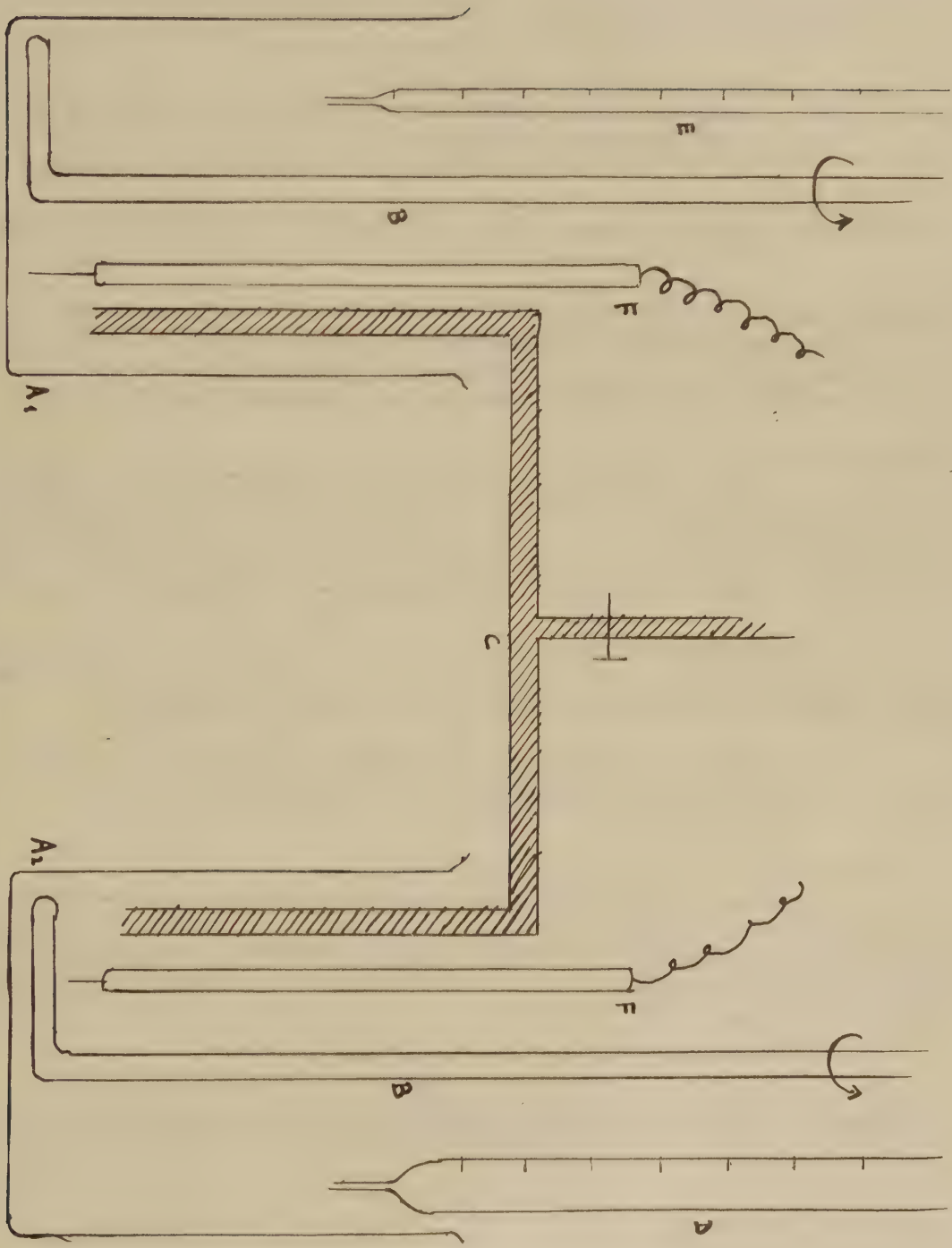
La différence entre le volume de la solution d'iode ajouté dans l'essai et celui dans le témoin correspond à la quantité d'iode adsorbée par le produit, pour la concentration en iode libre correspondante.

On trace la courbe du poids d'iode adsorbé en fonction de celui libre en solution. Par extrapolation pour un poids d'iode en solution nulle, on obtient le taux d'adsorption du produit analysé.

Suivant les échantillons, le début de la partie linéaire de la courbe, qui correspond au phénomène d'adsorption, est variable, mais elle commence au moins à partir de l'addition d'un centimètre cube de la solution d'iode dans l'essai témoin.

Ce mode opératoire diffère en deux points de celui de BAUER et PACSU. (71) :

- la dispersion du produit à analyser dans la potasse est réalisée suivant une autre technique
- A la place de l'acide chlorhydrique, nous avons utilisé de l'acide sulfurique. C'est pour éviter une légère oxydation de l'iode en iodure, que provoquent parfois les solutions d'acide chlorhydrique.



Appareil pour mesurer l'absorption de l'iode.
Fig. 21.

IV - PREPARATION D'ACETATES - MESURES DE VISCOSITE -

1/ ACÉTYLATION -

- *Appareil* : Tcherniak 1 l. muni de 4 tubulures.

- Tubulure centrale : soupape à mercure avec agitateur

- Tubulures latérales :

- . un thermomètre,
- . une boule à brome de 250 cm³
- . un tube coudé, relié par l'intermédiaire d'un robinet à un réfrigérant descendant,
- . un réfrigérant ascendant se terminant par un tube à CaCl₂.

- *Solutions* : Pyridine pure, séchée sur potasse et redistillée. Anhydride acétique pur redistillé.

- *Prétraitement* : Le principe est celui du mode opératoire d'HIGGINBOTHAM(56).

Dans le Tcherniak sont introduits 5 g. d'amidon et 200 cm³ d'eau d'une solution de pyridine à 70 %. le robinet du réfrigérant descendant étant fermé, on chauffe sous agitation pendant vingt minutes à 90°C.

- *Acétylation*. Pour réaliser l'acétylation en milieu anhydre, nous avons distillé l'azéotrope pyridine-eau. Dès que le prétraitement est terminé, le chauffage est augmenté et le robinet du réfrigérant descendant est ouvert. Au cours de la distillation, on ajoute de la pyridine pure par l'intermédiaire de la boule à brome, afin de maintenir le volume total à 200 cm³.

Quand il n'y a plus d'eau, on laisse refroidir. Puis on introduit très lentement, par la boule à brome, 200 cm³ d'anhydride acétique. On laisse alors réagir pendant quatre jours en maintenant l'agitation.

L'acétate est précipité par addition d'eau et lavé jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'acide acétique dans les solutions.

- *Détermination de la teneur en acétyl* :

1 g. de produit est placé dans un erlenmeyer de 200 cm³ avec 10 cm³ de méthanol. Après réaction d'une heure, qui provoque un gonflement du produit, on ajoute 20 cm³ d'une solution NaOH N/2. Le mélange est abandonné pendant douze heures, en agitant de temps en temps. On titre alors avec HCl N/2 (79).

Il faut faire un essai témoin sans acétate

$$\% \text{ acétyl} = \frac{(\text{cm}^3 \text{ HCl témoin} - \text{cm}^3 \text{ HCl essai}) \times 0,0215 \times 100}{\text{poids produit}}$$

2/ SOLUTION D'ACETATE DANS LA PYRIDINE -

Dans un ballon de 500 cm³, muni d'un réfrigérant ascendant relié à un tube de CaCl₂ et d'un agitateur, on introduit 0,2 à 0,5 g. d'acétate avec 300 cm³ de pyridine pure. On chauffe au bain-marie à 90°C pendant une heure. Le ballon est alors refroidi lentement.

La solution est filtrée sous pression, sur un verre fritté Pyrex n° 1. Des prises de 25 cm³ sont évaporées à l'étuve à 105°C, et après le poids d'acétate restant est pesé pour déterminer la concentration de la solution.

3/ MESURES DE VISCOSITE -

Nous avons utilisé un viscosimètre d'Ostwald, tel que le temps d'écoulement de la pyridine pure soit voisin d'une minute.

Il était maintenu à 25°C $\pm$ 0,1 au moyen d'un thermostat à eau.

o o

o

DEUXIEME PARTIE

ACTION DU CHLORITE ACIDE
EN MILIEU AQUEUX
SUR L'AMIDON

P L A N

- CHAPITRE I - Essais préliminaires
CHAPITRE II - Oxydation
CHAPITRE III - Bilans d'oxydation
CHAPITRE IV - Etude granulométrique
CHAPITRE V - Etude de la constitution chimique des produits oxydés
CHAPITRE VI - Partie expérimentale.

INTRODUCTION

Comme nous l'avons déjà signalé, l'étude de l'action du chlorite acide en milieu aqueux et à chaud, pose le problème de la récupération des produits solubles dans le milieu réactionnel.

Aussi avons-nous fait quelques essais préliminaires d'oxydation sur la fécule de pomme de terre, afin de déterminer les conditions opératoires les plus avantageuses.

Une fois celles-ci fixées, nous avons préparé plusieurs échantillons de produits de plus en plus oxydés, en faisant varier le temps de réaction. Ils ont été analysés par les mêmes méthodes que celles précédemment décrites, mais, en plus, une étude granulométrique a été faite.

o o

o

CHAPITRE I

ESSAIS PRELIMINAIRES

Est-ce sous forme de grains ou sous forme gélatinisée que la fécule de pomme de terre est la plus intéressante à employer ?

Avec une solution de chlorite contenant 0,470 mole de chlorite par litre, tamponnée à pH 5, nous avons oxydé d'une part des grains, d'autre part de la fécule gélatinisée, à des températures différentes (tableau n° 28).

Le pH de la solution a été fixé à 5 pour éviter une décomposition trop rapide du chlorite.

Essai n°	Produit engagé	Tempé- rature	Durée en heures	Produit insoluble dans le milieu réactionnel		% produit solu- ble dans le mi- lieu réactionnel
				%	m. mol. COOH reste glucose	
1	grains	40° C	24	100	10	0
2	fécule gélatinisée	40° C	24	100	10	0
3	grains	50° C	24	100	19	0
4	fécule gélatinisée	50° C	24	80	18	20
5	grains	60° C	24	60	30	40
6	fécule gélatinisée	60° C	24	45	25	55

Tableau n° 28

Quel que soit le produit engagé, la teneur en fonctions acides est comparable dans les mêmes conditions opératoires.

Plus la température est élevée, plus la quantité de produits solubles est grande, surtout pour la fécule gélatinisée. La différence est très nette à 50°C : les grains restent entièrement insolubles, tandis que vingt pour cent de l'amidon gélatinisé est passé en solution.

Aussi avons-nous choisi d'utiliser les grains, qui présentent, en plus l'avantage d'être plus pratiques à récupérer, l'amidon gélatinisé nécessitant l'emploi d'une centrifugeuse.

La température a été fixée à 50°C.

o o

o

C H A P I T R E I I

OXYDATION PAR LE CHLORITE

I. - CONDITIONS OPERATOIRES -

La solution oxydante avait un titre en ions chlorite de 470 milli-moles par litre.

Elle était tamponnée à pH 5 par un tampon acide acétique-acétate de sodium. Celui-ci a été choisi pour sa solubilité dans l'alcool éthylique, propriété que nous utilisons par la suite.

Le rapport de bain, volume de la solution divisé par le poids d'amidon engagé, a été fixé à 10.

La température d'oxydation est de 50°C.

La réaction est réalisée dans des flacons hermétiquement clos, fixés sur un bâti tournant autour d'un axe horizontal dans un thermostat à eau, ce qui assure un brassage régulier et une température constante de la masse réactionnelle.

En faisant varier le temps de réaction, nous avons préparé quatre échantillons (tableau n° 29).

Durée de réaction en heures	16	32	45	96
Echantillon	M	N	O	P

Tableau n° 29

Afin de connaître le comportement des grains de fécule dans l'eau à pH 5, un essai témoin a été fait : amidon dans solution acétate-acide acétique, chauffé avec agitation à 50°C pendant 96 heures. Le rapport de bain est également 10.

II - RECUPERATION DES PRODUITS SOLUBLES -

a) *Principe* - Après l'oxydation, le contenu des flacon est constitué par :

- de l'amidon oxydé soluble
- de l'amidon oxydé en solution
- du chlorite de sodium n'ayant pas réagi
- des produits de décomposition du chlorite :
 bioxyde de chlore, chlorate, chlorure.
- de l'acétate de sodium provenant du tampon.

Les produits de dégradation de l'amidon sont insolubles dans des solvants tels que l'alcool éthylique, l'acétone, s'ils ne sont pas trop dégradés. C'est donc par précipitation sélective dans des solutions alcooliques que les produits amyliques solubles dans l'eau ont été récupérés, après avoir détruit au préalable les oxydants actifs et neutralisé les solutions.

Les ions minéraux utilisés pour la réduction et la neutralisation ont été choisis en fonction de leur solubilité en milieu hydroalcoolique.

Après réaction, les flacons contenant les produits d'oxydation sont refroidis. Des prises sont faites sur les solutions en vue de déterminer la teneur en ions du bain oxydant. L'amidon oxydé insoluble est soit filtré, soit centrifugé, puis lavé à l'eau.

Le filtrat est traité à l'iode afin de voir s'il y a des oxyamides solubles. Dans ce but, une prise est mise dans un tube à essai, avec quelques cristaux d'iodure de potassium. Ce dernier est oxydé par le chlorite et le bioxyde de chlore en iode et, s'il y a des produits d'oxydation de l'amidon, on observe une coloration intense.

Dans ce cas, le bioxyde de chlore est chassé par un violent courant d'azote. Le chlorite et le gaz restant sont réduits à la température ambiante, par un mélange de sulfite et bisulfite, en proportions telles que le pH reste voisin de 5. Le chlorate est inactif dans nos conditions opératoires.

Les ions sulfates provenant de la réduction sont précipités par addition de chlorure de baryum sans excès où centrifuge la suspension à 10.000 t/m.

On obtient un précipité P₁ et une solution S₁

P₁ est lavé à l'eau et on recherche s'il n'y a pas eu précipitation de sel de baryum d'acide carboxylique en même temps que les sulfates. Dans ce but, on traite un échantillon par une solution d'acide sulfurique diluée, à 50°C pendant quelques minutes, on filtre et effectue la réaction à l'iode sur le filtrat. Ce test a toujours été négatif et nous en avons conclu à l'absence de carboxylate de baryum dans le précipité P₁.

Dans S₁, on recherche les oxyamidons solubles par le test à l'iode. S'il est positif, on ramène la solution à pH 7 par addition de soude diluée. On concentre ensuite sous vide en atmosphère d'azote, en chauffant au bain-marie à 30°C, jusqu'au quart du volume initial (à la fin de l'oxydation).

Pour reprécipiter les produits amylicés solubles, on triple le volume avec de l'alcool à 96°C. La suspension est laissée au repos pendant une heure afin de grossir le précipité et permettre une séparation quantitative par centrifugation. Les produits insolubles sont alors lavés à l'alcool éthylique à 80 %.

La solution alcoolique restante est de nouveau concentrée sous vide jusqu'à ce que son volume soit réduit de trois quart. On fait alors un test de coloration à l'iode ou un test à la liqueur de Fehling, pour savoir s'il reste des produits de dégradation solubles dans l'alcool.

Les oxyamidons séparés sont sous forme de carboxylate de sodium. Pour libérer les fonctions acides libres, on les traite par de l'acide chlorhydrique N/20, puis ajoute un excès d'alcool qui reprécipite les fractions solubilisées par ce traitement. On centrifuge et lave à l'alcool.

b) Résultats -

Après seize heures d'oxydation, il n'y a pas de produit soluble.

Après trente deux et quarante cinq heures, la solution se colore en bleu avec l'iode, mais après précipitation des sulfates, elle ne donne plus de coloration. Le précipité est traité à l'acide sulfurique, puis un test à l'iode est fait : pas de coloration de la solution, mais très légère coloration bleu pâle du précipité. La partie soluble, environ 1 à 2 % de l'amidon engagé, est adsorbée par le sulfate de baryum.

Après quatre vingt-seize heures, 90 % de l'amidon est insoluble. De la partie en solution, 2 % est adsorbé par le sulfate de baryum, 7 % est insoluble dans l'alcool. La solution restante ne se colore pas avec l'iode ni ne réduit la liqueur de Fehling.

La solution de l'essai témoin, réduite au quart de son volume, donne une coloration bleu pâle avec l'iode. Par addition d'alcool, on obtient un faible précipité blanc qui noircit rapidement au cours du lavage. La partie soluble représente environ 1 % de l'amidon engagé.

CHAPITRE III

BILANS D'OXYDATION

I - BILANS -

Après oxydation, on trouve dans les solutions des ions chlorite n'ayant pas réagi, des ions chlorate et chlorure, ainsi que du bioxyde de chlore, provenant de la réduction ou de la dismutation du chlorite. Ces différents produits ont été dosés avant et après réaction (tableau n° 30).

Afin de connaître comment le chlorite se dismute dans nos conditions opératoires, nous avons fait un essai témoin pour chaque oxydation : même solution et même traitement sans amidon.

Pour suivre la variation du pouvoir oxydant total au cours de la réaction, nous l'avons exprimé, pour chaque produit, en prenant celui d'une molécule de chlorite comme unité de référence.

Nous avons tracé les courbes (fig. 22) représentatives de la variation de la concentration des ions et du bioxyde de chlore pour les essais d'oxydation et les essais témoin, en fonction de la durée de réaction.

En examinant ces bilans, on peut faire quatre constatations :

- a - la concentration en bioxyde de chlore dans les essais d'oxydation est toujours constante, quelle que soit la durée de réaction.
- b - la concentration en bioxyde de chlore dans les essais d'oxydation est toujours inférieure à celle des essais témoins.
- c - la concentration en chlorate est la même pour un temps donné de réaction, dans l'essai d'oxydation et dans l'essai témoin.
- d - la concentration en chlorure est plus élevée dans les essais d'oxydation que dans les essais témoins correspondants.

II - EQUATIONS REACTIONNELLES -

A - REACTIONS DE DISMUTATION -

En ce qui concerne les essais témoins :

- la concentration en ions chlorite, après une durée déterminée de réaction, a diminué par rapport à celle de la solution de départ. La différence correspond à la quantité de chlorite qui s'est dismuté pendant ce temps.

Durée d'oxy- dation en heures	Produit	QUANTITES DOSEES DANS LES SOLUTIONS							Diminution du pouvoir oxydant exprimé en m.mol.ClO ₂ /l. (colonne c' - colonne b') :
		Avant réaction		Après réaction		Essai témoin			
		m.mol./l. a	Exprimée en m.mol.ClO ₂ /l. b	m.mol./l. b	Exprimée en m.mol.ClO ₂ /l. b'	m.mol./l. c	Exprimée en m.mol.ClO ₂ /l. c'		
16	ClO ₂	472	472	332	332	345	345	16	
	ClO ₂			36	45	40	50		
	Cl ⁻	12		61		45			
	ClO ₃	18	27	69	104	68	102		
	Total	502	499	498	481	498	497		
32	Cl ₂	471	471	229	229	250	250	34	
	Cl ₂			32	40	41	53		
	Cl ⁻	12		107		77			
	Cl ₃	18	27	130	195	130	195		
	Total	501	498	498	464	498	498		
45	ClO ₂	473	473	174	174	203	203	41	
	ClO ₂			29	36	40	50		
	Cl ⁻	12		132		92			
	Cl ₃	18	27	166	249	165	247		
	Total	503	500	501	459	500	500		
96	ClO ₂	471	471	32	32	89	89	72	
	ClO ₂			29	36	39	49		
	Cl ⁻	12		200		131			
	Cl ₃	18	27	239	358	240	360		
	Total	501	498	500	426				

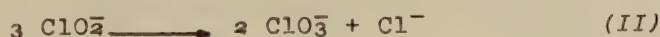
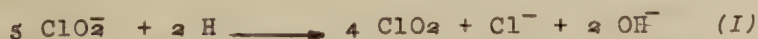
- les concentrations en bioxyde de chlore, en ions chlorure et chlorate, en solution après réaction, ont augmenté par rapport à celles de la solution de départ. Les différences entre leurs concentrations respectives correspondent, pour une durée de réaction donnée, aux produits de dismutation du chlorite qui a disparu pendant le même temps.

Nous avons calculé (tableau n° 31) par différence les teneurs de ces produits pour chacun de nos essais (colonnes a et c du tableau n° 30). Les résultats de ce calcul nous ont permis de déduire quelles pouvaient être les réactions de dismutation du chlorite dans nos conditions opératoires.

Durée de réaction en heures	16	32	45	96
"n" m.mol. ClO_2^- /l. dismutées	127	221	270	382
"x" m.mol. ClO_2 /l.	40	41	40	39
"y" m.mol. Cl^- /l.	33	65	80	119
"z" m.mol. ClO_3^- /l.	50	112	147	222
$\frac{x}{4} + \frac{z}{2} = y$	35	66	83,5	120,7
$x + y + z = n$	123	218	267	380

Tableau n° 31

Il existe deux réactions de dismutation du chlorite en milieu acide qui sont bien connues :



Supposons que nous ayons une solution de chlorite qui se soit entièrement dismutée au bout d'un certain temps suivant ces deux réactions :

Si la solution contenait "n" m.mol. ClO_2^- /l.

Si on trouve ensuite "x" m.mol. ClO_2 /l.

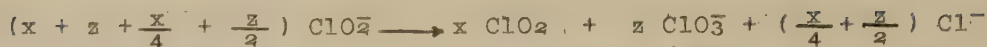
Si on trouve ensuite "y" m.mol. Cl^- /l

Si on trouve ensuite "z" m.mol. ClO_3^- /l.

Les équations (I) et (II) s'écrivent alors schématiquement :



En les additionnant, nous avons :



D'où l'on tire deux relations indépendantes des vitesses réactionnelles :

$$\frac{x}{4} + \frac{z}{2} = y$$

$$x + y + z = n$$

Or, on peut constater que, pour chaque temps de réaction, ces relations s'appliquent de façon assez satisfaisante (tableau n° 31).

Dans nos conditions opératoires, le chlorite se dismute suivant les deux réactions (I) et (II).

B - REACTIONS D'OXYDATION DE L'AMIDON -

Dans les solutions de chlorite ayant réagi sur l'amidon, il s'est produit deux phénomènes à la fois :

- le chlorite a oxydé l'amidon
- le chlorite s'est dismuté suivant les deux équations réactionnelles que nous venons d'indiquer.

Pour un temps déterminé de réaction :

- la concentration en ions chlorite a diminué par rapport à celle de la solution de départ. La différence correspond au chlorite qui a réagi et à celui qui s'est dismuté.

- les teneurs en bioxyde de chlore, en ions chlorure et chlorate ont augmenté par rapport à celles de la solution de départ. La différence correspond aux produits de dismutation et de réduction du chlorite disparu pendant ce même temps.

Nous avons calculé (tableau n° 32) par différence les concentrations respectives de ces produits pour nos essais (colonnes a et b du tableau n° 30).

Durée de réaction en heures	16	32	45	96
m.mol. ClO_2^- / 1	140	242	299	439
m.mol. ClO_2 / 1	35	32	29	29
m.mol. Cl^- / 1	49	95	120	188
m.mol. ClO_3^- / 1	51	112	148	221

Tableau n° 32

La teneur en ions chlorate est la même que celle trouvée dans les solutions des essais témoins, pour un même temps de réaction. Ces ions n'interviennent pas dans les réactions d'oxydation de l'amidon, mais résultent uniquement de la dismutation du chlorite suivant l'équation (II).

La teneur en bioxyde de chlore des liqueurs d'oxydation diminue quand on augmente la durée de réaction, passant de 36 m.mol/l à 32, 29 ... De plus, elle est toujours inférieure à celle de la solution témoin correspondante. Ceci implique que le bioxyde de chlore réagit également avec l'amidon.

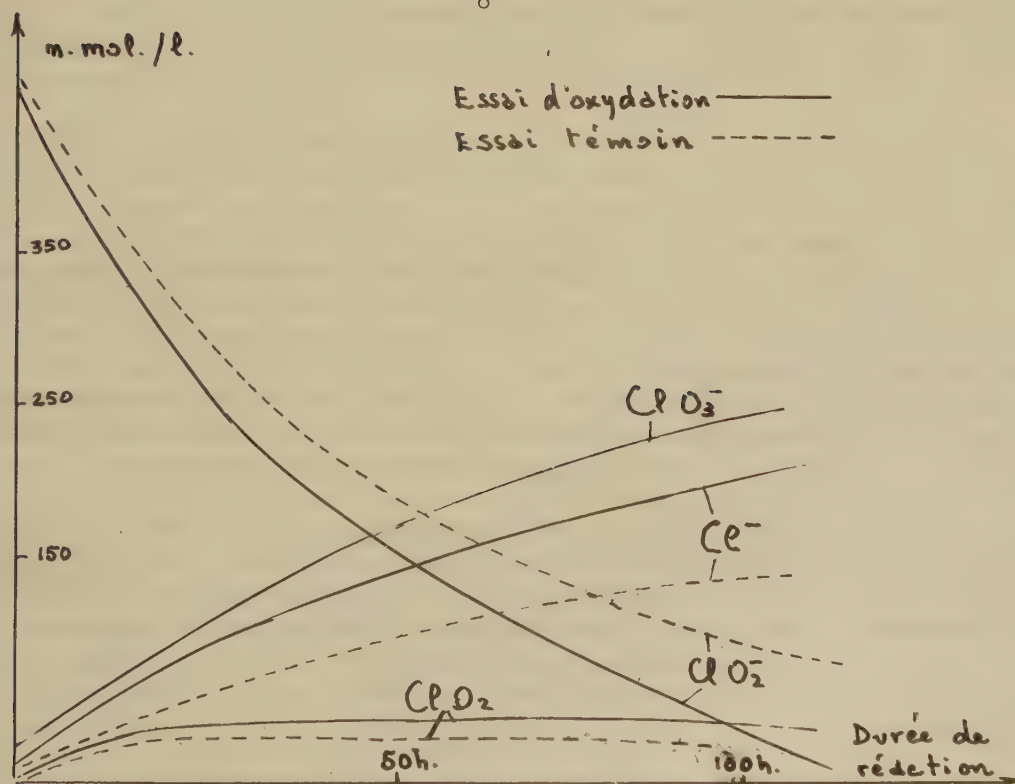


Fig. 22.

C H A P I T R E I V

ETUDE GRANULOMETRIQUE

Une étude granulométrique a été faite sur les grains d'amidon oxydés, dans le but :

- de déterminer si seulement quelques grains ont été attaqués par les solutions de chlorite ou si l'ensemble des grains est oxydé.

- de déterminer l'action de ces solutions oxydantes sur l'organisation interne des grains.

A - OBSERVATION DES GRAINS AU MICROSCOPE -

1/ En lumière ordinaire -

Une couche monogranulaire est observée au microscope. Par comparaison avec la fécule de pomme de terre de départ, utilisée pour l'oxydation, il est possible de déterminer les modifications externes des grains.

Pour obtenir une monocouche, nous avons opéré suivant la méthode de IWANOV (80). On utilise un microappareil constitué d'un tube de verre de deux centimètres de long, rodé en biseau à une extrémité. On introduit quelques milligrammes de l'échantillon à observer, puis on remplit le tube d'eau. Après avoir agité pour disperser les grains, on laisse sédimenter. Le tube est alors retiré lentement et l'eau se répand en dehors de la plaque. Il ne reste sur celle-ci qu'une monocouche de grains.

La fécule de pomme de terre apparaît sous forme d'ovales à surface régulière. Les grains d'un essai témoin (fécule + tampon acétate à 50°C pendant 96 h.) ont la même forme, mais sur leur surface il y a quelques petites crevasses, qui apparaissent d'une façon beaucoup plus marquée sur les grains oxydés, d'autant plus que l'oxydation a été plus forte. Quand il y a deux crevasses, sur un même grain, elles se coupent perpendiculairement.

Il semble que dans leur organisation interne, les grains de fécule ont des zones de plus faible résistance et que le chlorite attaque préférentiellement celles-ci.

2/ En lumière polarisée -

Observés en lumière polarisée, les grains d'amidon se présentent comme des corpuscules blancs avec une croix noire (Croix de Malte). Ce phénomène est dû à la présence de régions cristallines.

Afin de déterminer si la formation de crevasses provient d'une modification du réseau cristallin des grains, nous avons observé les mêmes couches monogranulaires, utilisées précédemment, au microscope en lumière polarisée.

Avec la fécule de pomme de terre, les deux barres de la croix sont régulières et elles se coupent sur une des extrémités de l'ovale, au "hile". Avec les grains de l'essai témoin le phénomène est identique, les crevasses ne modifient donc pas le comportement cristallin d'une façon sensible dans ce cas-là.

Avec l'amidon oxydé au chlorite, la croix n'est pas modifiée, mais à chaque crevasse correspond un trait noir supplémentaire qui passe toujours par le hile. Ce trait est distinct de la croix si la crevasse coupe le grain dans sa largeur. Il est confondu avec une barre de la croix si la crevasse se trouve dans la longueur du grain, et dans ce cas, la barre est beaucoup plus large.

B - COLORATION A L'IODE -

Dans les observations précédentes, nous avons constaté que les grains n'avaient pas tous des crevasses et que certains n'en avaient qu'une alors que d'autres en avaient deux.

Il fallait un critère autre que l'observation au microscope pour déterminer si l'action chimique des solutions de chlorite était sensiblement la même pour chaque grain ou si certains n'étaient pas oxydés au détriment d'autres. Nous avons utilisé le phénomène de coloration de l'amidon avec une solution d'iode, qui varie du bleu au marron suivant que le produit est de plus en plus dégradé. Par observation d'une certaine quantité de matière traitée à l'iode, nous n'aurions vu que la couleur résultante de celle de chaque grain. Mais avec une couche monogranulaire il est possible de comparer la couleur des grains entre eux, donc de comparer leur dégradation respective.

S'ils ont la même couleur, c'est qu'ils ont été oxydés de façon sensiblement identique, sinon, c'est que le produit est hétérogène.

Pour réaliser cette technique, nous avons utilisé la méthode mise au point par le Centre de Recherches Textiles de Mulhouse (81). On prépare une monocouche de grains suivant la même technique que pour l'observation microscopique, en lumière normale. Puis on disperse les grains dans une solution d'iode N/1.700, au lieu de le faire avec de l'eau.

Avec la préparation éclairée en lumière normale, les grains colorés apparaissent sur un fond brillant, ce qui gêne beaucoup l'observation. Mais si on opère en lumière polarisée, la couleur des grains ressort sur un fond noir et l'observation est alors beaucoup plus aisée. Cette façon de faire ne modifie pas les teintes par rapport à la lumière normale.

Avec la fécule de pomme de terre et les grains de l'essai témoin utilisé précédemment, nous avons obtenu une coloration bleue uniforme. Pour les produits oxydés, la coloration variait du bleu au violet puis au rose suivant les échantillons. Mais pour une même durée d'oxydation, les grains avaient tous la même couleur.

L'oxydation a donc bien été homogène.

o o

o

CHAPITRE V

ETUDE DE LA CONSTITUTION DES PRODUITS OXYDES

I - ESSAI TEMOIN -

Les solutions de chlorite étaient tamponnées à pH 5. Aussi avons-nous déterminé au préalable les modifications que peuvent subir les grains dans la solution tampon, à 50°C pendant 96 heures. Comme ils ne peuvent être qu'hydrolysés dans un tel milieu, nous avons déterminé le pouvoir réducteur et le taux d'adsorption de l'iode (tableau n° 33).

Produit	Grains de Féculé de départ	Grains traités par solution tampon
Indice de Ferri- cyanure	1	1,5
Taux d'adsorption mg. I ₂ /g. produit	68	65

Tableau n° 33

L'amidon n'est pratiquement pas dégradé par un tel traitement.

II - ETUDE DE LA CONSTITUTION DES GRAINS OXYDES -

A - PREMIERE SERIE DE MESURES : pouvoir réducteur, teneurs en fonctions acides uroniques et acides totaux, fonctions glycols.

Dans cette série de mesures, nous avons suivi la variation du pouvoir réducteur, de la teneur en fonctions acides uroniques, de celle en fonctions acides totaux par la méthode à l'acétate de calcium à froid, et de celle en fonctions glycols. Les résultats sont groupés dans le tableau n° 34 et nous avons tracé les courbes représentatives des fonctions acides en portant en abscisse le pouvoir oxydant disparu dans la solution oxydante correspondante (fig. 23).

Produit	Fécule	Echantillon M	Echantillon N	Echantillon O	Echantillon P
Indice de Ferricyanure	1	4,9	5,8	5,5	7,2
COOH totaux par méthode acét. à froid. m.mol./reste glucose	1	16,5	29	35	58
COOH uroniques m.mol./reste glucose	8	16	25	29	40
m.mol. ClO_2^- / 1 disparu dans solution oxydante		16	34	41	72
m.mol. HIO_4 / reste glucose	1,055	1,048	1,053	1,055	1,099

Tableau n° 34

a) Le pouvoir réducteur est très faible. L'amidon oxydé au chlorite est du type essentiellement acide. La pente de la courbe, de la teneur en fonctions carboxyles avec en abscisse l'indice de ferricyanure, est beaucoup plus grande que celle correspondant à l'amidon oxydé au bioxyde de chlore (fig. 24).

b) Il y a des fonctions acides uroniques. Leur teneur augmente au fur et à mesure que les produits sont plus oxydés. La pente de la courbe représentative en fonction du chlorite consommé diminue au cours de l'oxydation (tableau n° 35).

	Entre échantillons N et M	Entre échantillons O et N	Entre échantillons P et O
Pente	0,5	0,57	0,36

Tableau n° 35

Proportionnellement, plus les produits sont oxydés, moins il se forme de fonctions acides uroniques. Ce changement apparaît après 45 heures d'oxydation.

c) Il y a des fonctions acides non uroniques, et leur teneur augmente avec l'oxydation. D'autre part, le rapport des fonctions acides dosées par la méthode à l'acétate de calcium à froid, aux acides uroniques, passe par un minimum puis augmente après 45 heures (tableau n° 36).

Echantillon	M	N	O	P
m.mol. COOH/reste glucose				
m.mol. COOH uroniques/reste glucose	1,94	1,65	1,66	2,1

Tableau n° 36

B - DEUXIEME SERIE DE MESURES : étude de la nature des fonctions carboxyles -

Nous avons dosé les fonctions acides par la méthode potentiométrique et par notre méthode à l'acétate de calcium à chaud (tableau n° 37).

Produit	Réactif	Echantillon M	Echantillon N	Echantillon O	Echantillon P
méth.potentio. m.mol.COOH/reste glucose	0,2	15,4	27	33	64
méth. acét. à chaud m.mol. COOH/reste glucose	1	23	37	45	80
méth. acét. à froid m.mol.COOH/reste glucose	1	16,5	29	36	68
différence COOH entre les 2 méthodes à l'acétate.		6,5	8	9	12
m.mol.COOH acét. à chaud m.mol.COOH acét. à froid		1,42	1,27	1,25	1,17

Tableau n° 37

On trouve avec la méthode potentiométrique une teneur voisine de celle obtenue par la méthode à l'acétate de calcium à froid. Rappelons que nous avons observé le même phénomène avec l'amidon oxydé au bioxyde de chlore en milieu anhydre.

Avec la méthode à l'acétate de calcium à chaud les teneurs en fonctions acides sont supérieures aux valeurs obtenues par les deux méthodes précédentes. Il y a donc des fonctions acides bloquées sous forme de liaisons esters ou lactones.

Le nombre de ces liaisons augmente avec l'oxydation, tandis que leur proportion par rapport à la teneur totale en fonctions carboxyles diminue. Il est intéressant de rapprocher ce résultat de celui des fonctions acides uroniques : pour les deux, la vitesse de formation diminue avec l'oxydation.

Afin de différencier entre liaisons lactones ou esters, nous avons appliqué les tests utilisés pour l'étude des produits obtenus par le bioxyde de chlore et par le peroxyde d'azote. Après réaction avec l'hydroxylamine à pH 6, les grains oxydés se colorent en rouge sombre avec le chlorure ferrique. Les teneurs en acides ont été dosées après hydrolyse par l'acide et par la soude (tableau n° 38).

Produit	Echantillon M	Echantillon N	Echantillon O	Echantillon P
m.mol.COOH/reste glucose après hydrolyse NaOH	24	36	45	78,5
m.mol.COOH/reste glucose après hydrolyse HCl	15,5	27	37,5	65
COOH après Hydrol. NaOH COOH méth. acét. à froid	1,54	1,28	1,29	1,17
COOH après hydrol. HCl COOH méth. acét. à froid	1	0,96	1	0,97

Tableau n° 38

Après hydrolyse alcaline, la teneur est la même que celle déterminée par la méthode à l'acétate de calcium à chaud. Une fois de plus, on constate que ces deux méthodes conduisent à des résultats voisins et qu'elles titrent toutes les fonctions acides libres ou bloquées.

Après hydrolyse par l'acide, la teneur en fonctions carboxyles est la même que celle trouvée avec la méthode à l'acétate de calcium à froid ou avec la méthode potentiométrique. C'est que vraisemblablement il n'y a pas de liaisons esters. Comme cette teneur est inférieure à celle dosée après hydrolyse alcaline, il est possible que nous nous trouvions en présence de liaisons lactones.

Où se situent sur le motif de base glucosidique les acides non uroniques ? Etant donné que la fonction glycol est restée inaltérée au cours de l'oxydation et que les grains oxydés ont un pouvoir réducteur très peu supérieur à celui de la fécule de pomme de terre utilisée, c'est qu'il y a des acides gluconiques.

C - TROISIEME SERIE DE MESURES : Fonctions carbonyles -

Nous avons dosé les fonctions carbonyles après traitement à l'acétate de calcium à froid et, comme nous sommes en présence de fonctions

acides bloquées, la même détermination a été effectuée après traitement à l'acétate de calcium à chaud (tableau n° 39).

Produit	Fécule	Echantillon M	Echantillon N	Echantillon O	Echantillon P
m.mol.CO/reste glucose après trait. acét. à froid	1	5	11	15	23
m.mol.CO/reste glucose après trait. acét. à chaud	1	5	10,5	15	22

Tableau n° 39

III - ETUDE DE LA FRACTION SOLUBLE -

Sur la fraction, soluble dans les liqueurs oxydantes après 96 heures, et reprécipitée par l'alcool, nous avons appliqué toutes nos méthodes d'investigations.

a) Modifications fonctionnelles -

Les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau n° 40).

Dosages	Résultats
Indice de ferricyanure	5
COOH par méth. acét. à froid. m.mol./reste glucose	49
COOH par méth. potentio. m.mol./reste glucose	45
COOH uroniques m.mol./reste glucose	28
COOH par méth. acét. à chaud m.mol./reste glucose	50
COOH après hydrol. NaOH m.mol./reste glucose	50,5
COOH après hydrol. HCl m.mol./reste glucose	45
mol. HIO ₄ consommé / reste glucose	1,052
m.mol. CO / reste glucose	18

Tableau n° 40

Toutes les méthodes de dosage de la teneur totale en acides conduisent au même résultat. Dans la fraction soluble il n'y a donc pas de liaisons ester ou lactone et, constatation très curieuse, les teneurs en fonctions carboxyles et en fonctions carbonyles sont inférieures à celles trouvées dans les grains oxydés par la même solution de chlorite pendant la même durée.

b) Adsorption de l'iode -

La première hypothèse qui vient à l'esprit, pour expliquer cette anomalie, est d'admettre que ce sont sans doute les chaînes les plus courtes qui sont passées en solution; au cours de la réaction. Or en traitant les grains par une solution aqueuse à 50°C, il serait logique que ce soit l'amylose ou ses produits d'oxydation qui se solubilisent, l'amylopectine diffusant beaucoup moins vite.

Dans ce cas, le taux d'adsorption de l'iode de la fraction soluble devrait être supérieur à celui de la fraction insoluble qui contient une plus forte proportion d'amylopectine. Bien entendu, cela n'est vrai que si les produits en solution ne sont pas plus oxydés que les grains, ce qui est notre cas.

Nous avons déterminé le taux d'adsorption de l'iode des grains oxydés pendant 96 heures et de la fraction soluble correspondante (tableau n° 41).

Produit	Grains oxydés	Fraction soluble
Taux d'adsorption mg. I ₂ /g. produit	9,3	9,5

Tableau n° 41

Il est très sensiblement identique pour les deux produits. La fraction soluble n'est donc pas composée essentiellement d'amylose oxydée. Vraisemblablement c'est un mélange de chaînes d'amylose et d'amylopectine et de tronçons de chaînes coupées par hydrolyse.

IV - CONCLUSIONS -

Le chlorite acide en milieu aqueux oxyde la fécule de pomme de terre. Les produits obtenus sont de type essentiellement acide : ils possèdent des fonctions carboxyles et ont un pouvoir réducteur très faible.

Il y a des fonctions acides sur les carbones 1 et 6, dont une partie est bloquée sous forme de lactones, mais ce phénomène ne se retrouve pas avec les fractions solubles dans les liqueurs d'oxydation.

Les produits contiennent aussi des fonctions cétoniques.

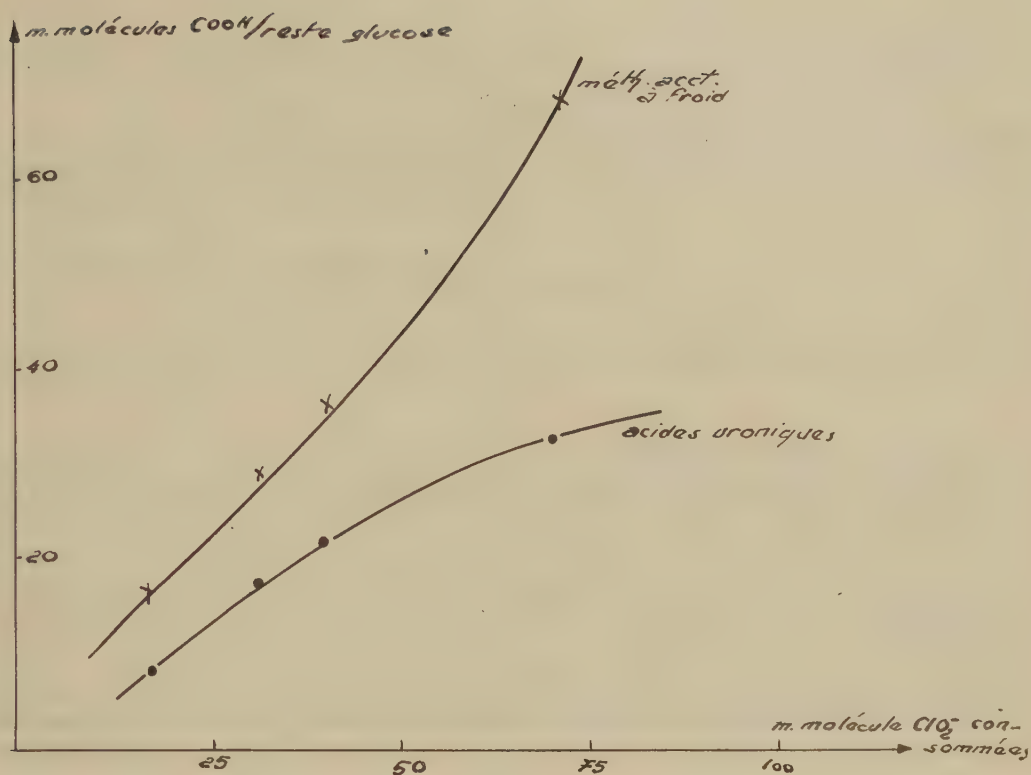


Fig. 23

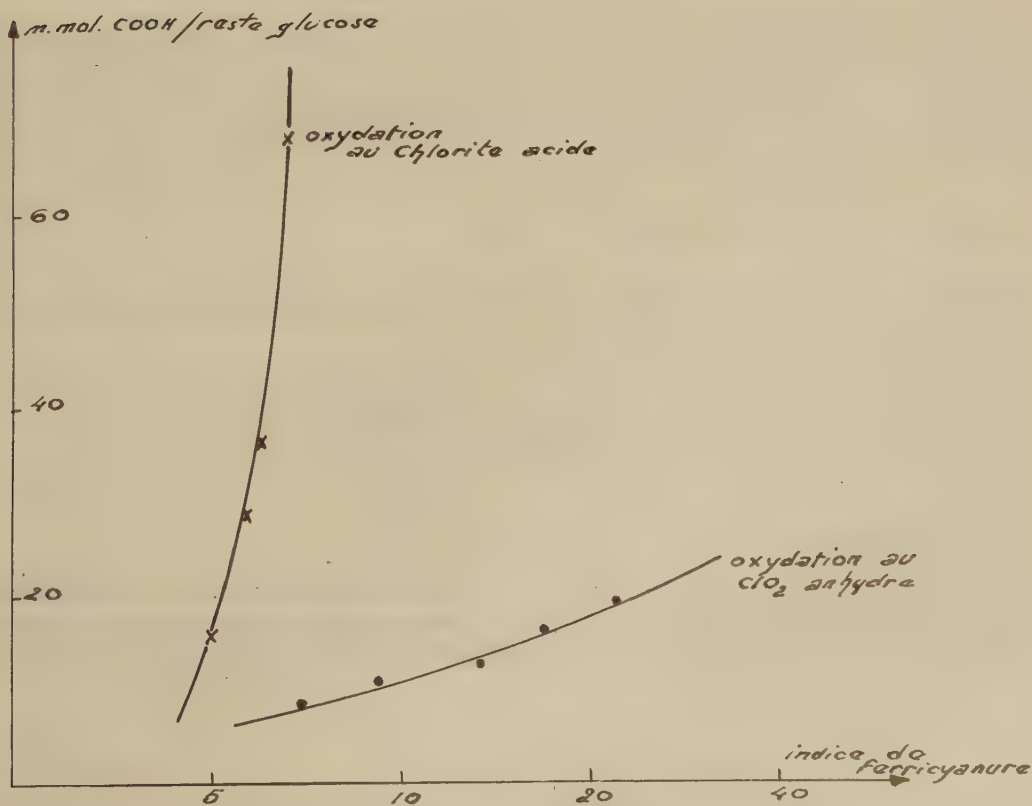


Fig. 24

CHAPITRE VI

PARTIE EXPERIMENTALE

I - DOSAGE DU CHLORITE ET DE SES PRODUITS DE DECOMPOSITION -

a) *Dosage en milieu acide* - On détermine la teneur en ClO_2 et en ClO_2^- par dosage iodométrique en milieu H_2SO_4 N/10 avec une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10.

b) *Dosage en milieu alcalin* - Une prise de 25 cm³ de la solution oxydante est versée dans un ballon jaugé de 250 cm³ contenant 20 cm³ d'une solution NaOH N/1. Après décoloration on ajuste à 250 cm³ exactement.

En milieu alcalin, le bioxyde de chlore se dismute en chlorite et chlorate :



On fait un dosage iodométrique en milieu H_2SO_4 N/10 avec une prise de 10 cm³ de cette solution. Par différence avec le dosage précédent, on connaît ClO_3^- formé par dismutation du ClO_2 . A partir de là, on calcule le ClO_2 présent dans la solution d'oxydation ainsi que le ClO_2^- .

Soit a le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 nécessaire pour 1 l. de solution par le dosage en milieu acide.

Soit b le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10 nécessaire pour 1 l. de solution par le dosage en milieu alcalin

$$n \text{ m.mol. } \text{ClO}_2 / \text{l.} = \frac{(a - b)}{30}$$

$$m \text{ m.mol. } \text{ClO}_2^- / \text{l.} = \frac{a - 50 n}{40}$$

c) *Dosage des ions chlorates* - Nous avons utilisé la méthode décrite par WAGNER (82). A une prise de 10 cm³ de la solution alcaline précédente, on ajoute 1 g. de KBr et 30 cm³ d'HCl concentré. Après repos de 10 minutes,

on dilue et ajoute du KI. Après quelques minutes on titre avec du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/20.

Par ce dosage on détermine le pouvoir oxydant total des ions ClO_2^- et ClO_3^- . Par différence avec les deux dosages précédents, on peut calculer la teneur en ClO_3^- de la solution oxydante.

Il faut faire un essai témoin.

d) *Dosage des ions chlorures* - Une prise de la solution alcaline précédente est acidifiée avec HNO_3 et dosée potentiométriquement avec une solution AgNO_3 N/20.

e) *Teneur totale en ions chlorite, chlorate, chlorure et en bioxyde de chlore* - Afin de contrôler les résultats précédents, nous avons calculé la teneur totale en ions et en ClO_2 , en les réduisant tous en Cl^- , que l'on dose ensuite.

La réduction est réalisée par action de la limaille de zinc sur l'acide sulfurique. Dans un ballon de 50 cm³, on coule 1 cm³ de la solution oxydante. Après adjonction de 10 cm³ d' H_2SO_4 1 : 10, on ajoute 1 g. de limaille de Zn. Le volume est porté à 40 cm³ environ et le ballon est hermétiquement fermé.

Après douze heures de réaction, on ajuste le volume à 50 cm³ exactement et on dose le chlorure par potentiométrie sur une prise de 25 cm³.

f) *Remarque* - Quand les solutions contiennent du ClO_2 , il faut prendre quelques précautions, si on fait des prises au moyen d'une pipette, afin d'éviter une perte en gaz. Le liquide est aspiré dans la pipette au moyen d'une trompe à vide et on laisse échapper une partie de la liqueur dans le tuyau. Ainsi les prises obtenues donnent des résultats constants et identiques à celui que l'on obtient avec le même volume, versé au moyen d'une microburette.

II - PREPARATION DE COUCHES MONOGRANULAIRES POUR OBSERVATION MICROSCOPIQUE -

a) *Obtention d'un échantillon moyen* - On fait un petit tas de grains que l'on mélange bien et qu'on divise en quatre parts égales. Deux quartiers opposés sont rassemblés pour former un nouveau tas qui est de nouveau bien mélangé. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un échantillon de 0,5 g. environ.

b) *Obtention de la couche monogranulaire* - On prélève du tas une cartouche de volume déterminé à l'aide d'une petite barre en laiton, perforée d'un trou cylindrique. Les grains sont placés dans la cellule du microappareil d'IWANOW (80) constitué d'un tube rôdé en biseau posé sur une plaque de préparation microscopique.

Le tube est alors rempli d'eau. On agite le contenu pour disperser l'amidon, puis on laisse sédimenter. Le tube est alors enlevé délicatement, l'eau s'étale mais les grains restent à leur place sur la plaque. Suivant le volume de la cartouche, la densité des grains sur la surface varie.

o o

o

TROISIEME PARTIE

OXYDATION DE L'AMYLOSE
ET DE
L'AMYLOPECTINE

P L A N

- CHAPITRE I - Préparation de l'amylose et de l'amylopectine
CHAPITRE II - Oxydation par le bioxyde de chlore
CHAPITRE III - Oxydation par le chlorite acide
CHAPITRE IV - Comparaisons.

INTRODUCTION

Dans les trois séries d'amidons oxydés par le bioxyde de chlore, le peroxyde d'azote, le chlorite acide, on peut mettre en évidence des fonctions acides bloquées. La détermination de la nature des liaisons formées est délicate, car le comportement des oxyamidons est complexe.

L'amylose étant presque uniquement composée de chaînes linéaires, alors que dans l'amylopectine les chaînes sont ramifiées, il était intéressant d'essayer de préciser le rôle des ramifications sur le mécanisme de l'oxydation. On peut penser, en effet, que les modifications fonctionnelles introduites dans l'amylose et l'amylopectine seront différentes, si par exemple les ramifications en 1-6 ont été oxydées en esters.

Il est difficile de séparer ces deux dérivés à l'état absolument pur. Cela exige un matériel de laboratoire assez compliqué, que nous ne possédions pas. Toutefois, le fractionnement est suffisamment efficace par l'emploi de méthodes simples, comme le montre la différence de leur taux d'adsorption de l'iode.

Nous avons d'abord oxydé l'amylose et l'amylopectine par le bioxyde de chlore en milieu anhydre puis par une solution de chlorite acide, dans les mêmes conditions opératoires qu'avec les grains d'amidon. Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus à ceux déjà décrits pour les oxyamidons et nous avons essayé de déterminer le rôle des ramifications dans l'oxydation de l'amylopectine.

o o

o

C H A P I T R E I

PREPARATION DE L'AMYLOSE ET DE L'AMYLOPECTINE

I - BIBLIOGRAPHIE -

De très nombreuses méthodes de fractionnement de l'amidon ont été mises au point. Elles ont surtout servi à étudier la structure de l'amidon.

Il est possible de les classer en quatre groupes :

1/ Fractionnement par électrophorèse, électrosédimentation et électrodialyse -

L'amylose ou l'amylopectine, suivant la variété d'amidon, possède des liaisons esters phosphoriques. Il en résulte que les molécules ont alors une polarité suffisante pour migrer sous l'effet d'une différence de potentiel (83,84,85,86,87,88,89).

Ce sont les méthodes les plus anciennes.

2/ Fractionnement par extraction à l'eau chaude -

En traitant l'amidon par de l'eau à 70-90°C l'amylose passe en solution (90,91,92). Par cette méthode on obtient de l'amylose de poids moléculaire assez faible. Elle contient, de plus, de l'amylopectine en quantité non négligeable.

3/ Fractionnement par formation de complexe -

Ces méthodes, qui sont couramment utilisées, sont basées sur la propriété de l'amylose de former des complexes insolubles avec des produits de faible poids moléculaire. Les chaînes linéaires de l'amylose, ont une configuration spatiale hélicoïdale, autour de l'agent complexant. L'ensemble a une structure très cristalline. Les chaînes de l'amylopectine ont de fréquentes ramifications, ce qui rend les macromolécules incapables de précipiter sous cette forme.

Le principe opératoire de toutes ces méthodes est d'ajouter l'agent complexant à une dispersion d'amidon dans l'eau, de 1 à 3 %. La pureté des deux constituants varie suivant les agents, qui peuvent être :

- alcools aliphatiques, dont principalement le butanol et le pentanol (93,94,95,96,97,98)
- Cyclohexanol, thymol, menthol, borneol (99,100,101,102)
- Nitroparaffines (103).

D'une manière générale, l'amylose forme facilement des complexes insolubles avec les agents chimiques porteurs de groupes permettant la formation de liaisons hydrogènes.

4/ Fractionnement par adsorption -

a) Avec le coton - Plusieurs méthodes font appel aux propriétés du coton d'adsorber l'amylose (104,105,106). En fait, ce sont des impuretés, des acides gras, qui sont l'agent actif. Quelques techniques sont caractérisées par l'emploi exclusif de ces acides (107,108).

b) Avec l'hydrolyse d'aluminium - Cette méthode est intéressante, car elle permet de précipiter l'amylopectine, contrairement à tous les autres procédés (109).

Quelques auteurs ont proposé des modes opératoires suivant lesquels plusieurs méthodes de fractionnement sont utilisées à la fois, afin d'obtenir les deux composants à un degré de pureté élevé (110,111).

II - METHODE DE FRACTIONNEMENT UTILISEE -

Il est difficile de classer ces méthodes: les unes par rapport aux autres. Aucune n'est idéale en permettant d'obtenir à la fois de l'amylose et de l'amylopectine pure. Nous avons choisi de fractionner l'amidon par formation d'un complexe amylose-thymol (99) et ceci compte-tenu du matériel de laboratoire dont nous disposons. L'amidon est dispersé dans l'eau bouillante de façon à obtenir un empois dont la concentration ne dépasse pas 3 %. Pour cela, 120 g. de fécule, mis en suspension dans 500 cm³ d'eau, sont versés dans 3,5 litres d'eau bouillante sous forte agitation. On ajoute 4 g. de NaCl pour diminuer la viscosité de l'empois formé et maintient à l'ébullition pendant 20 minutes.

Après refroidissement à 30°C, on ajoute 2 g. de thymol par litre de solution et on laisse au repos à cette température pendant 60 heures pour que toute l'amylose soit précipitée. Le complexe est récupéré par centrifugation, lavé deux fois sous agitation avec de l'eau saturée de thymol, puis trituré avec de l'alcool pour éliminer le thymol et enfin séché à l'éther.

La solution est concentrée sous vide en atmosphère d'azote jusqu'au tiers de son volume, puis on précipite l'amylopectine par addition d'alcool, centrifuge et lave avec ce même solvant.

Afin de caractériser les fractions obtenues par cette méthode, nous avons comparé leur taux d'adsorption de l'iode avec celui de la féculle de pomme de terre utilisée (tableau n° 42).

Produit	Féculle	Amylose	Amylopectine
Taux d'adsorption mg. I_2 /g. produit	68	150	30

Tableau n° 42

Nous n'avons pas cru nécessaire de pousser plus loin la purification de l'amylose et de l'amylopectine ainsi préparées.

o o

o

C H A P I T R E I I

OXYDATION PAR LE BIOXYDE DE CHLORE

I. - MODE OPERATOIRE -

L'amylose et l'amylopectine ont été oxydées par le bioxyde de chlore en milieu anhydre dans les mêmes conditions que l'amidon gélatinisé. Le temps de réaction était le même pour les deux produits, à savoir : 35 heures de réaction; avec 4 nuits sans passage de bioxyde de chlore.

Les produits oxydés ont été lavés à l'alcool éthylique. Nous avons vérifié pour chacun qu'il n'y avait pas de fraction soluble dans ce solvant.

II. - ETUDE DE LA CONSTITUTION DES PRODUITS OXYDES. -

A - Première série de mesures : pouvoir réducteur, fonctions glycols, fonctions acides totales.

Nous avons groupé les résultats de cette première série de mesures dans le tableau n° 43. Afin de pouvoir comparer à l'amidon oxydé au bioxyde de chlore, nous avons rappelé les résultats obtenus précédemment avec un échantillon d'amidon traité de la même façon.

Produit	Amylose ClO ₂	Amylopectine ClO ₂	Amylose	Amylopectine	Amylose
					ClO ₂
Indice de ferricyanure	22	22,5	3	3	16
Oxydation HIO ₄ mole/reste glucose	1,098	1,115	1,052	1,061	1,102
COOH par méth. acét. à chaud. m. mole/reste glucose	92	120	2	2	53

Tableau n° 43.

1. - Les produits d'oxydation de l'amylose et de l'amylopectine sont du même type que ceux de l'amidon gélatinisé : acide et réducteur à la fois.

2. - Les vitesses d'oxydation respectives de l'amylose, de l'amylopectine et de l'amidon gélatinisé sont différentes, si l'on prend comme base de comparaison la teneur totale en fonctions acides ou l'indice de ferricyanure. Ainsi, l'amylopectine s'oxyde beaucoup plus vite que l'amylose.

3. - La consommation d'acide periodique pour l'amylose et l'amylopectine oxydées est plus forte que pour les produits de départ correspondant et elle est plus importante pour l'amylopectine oxydée.

La teneur totale en fonctions acides, déterminée par la méthode à l'acétate de calcium à chaud est plus élevée pour l'amylopectine oxydée que pour l'amylose oxydée. Dans l'amidon traité par le bioxyde de chlore, la consommation d'acide periodique augmentait aussi avec la teneur en fonctions acides.

B - Deuxième série de mesures : Nature des fonctions carbonyles.

Après avoir traité les échantillons par une solution d'acétate de calcium à chaud, nous avons dosé les fonctions carbonyles par la méthode à l'hydroxylamine. De plus, nos échantillons ayant un pouvoir réducteur assez élevé, nous les avons oxydés au chlorite acide à froid pour rechercher la présence de fonctions aldéhydes vraies (tableau n° 44).

Produit	Amylose ClO ₂	Amylopectine ClO ₂	Amylose	Amylopectine
m.mol.CO/reste glucose	25	24	9,1	0,1
COOH par méth. acét. avt trait. au chlorite	33,5	65	2	2
COOH par méth. acét. ap. trait. au chlorite	56	86	3,5	4
<u>m.mol. CHO vraies</u> reste glucose	19	17		
<u>m.mol.Co cétoniques</u> reste glucose	6	7		

Tableau n° 44

Les produits d'oxydation contiennent des fonctions aldéhydes vraies. La différence entre la teneur en fonctions carbonyles totales et en aldéhydes vraies correspond à une teneur assez faible en fonctions cétoniques.

Sur les échantillons, oxydés par le chlorite acide à froid, nous avons refait un dosage de fonctions acides uroniques. On constate que l'augmentation de la teneur en ces fonctions correspond, à peu de choses près, à la teneur en groupes aldéhydiques. On en déduit que non seulement il y a des aldéhydes vrais sur le carbone 6, mais que toutes les fonctions aldéhydiques formées sont en 6 (Tableau n° 45).

Produit	Amylose ClO ₂	Amylopectine ClO ₂	Amylose	Amylopectine
COOH uroniques/reste glucose avt trait. chlorite	39	66	10	7
COOH uroniques/reste glucose ap. trait. chlorite	57	82	11,5	8
CHO vrais/reste glucose sur le carbone 6	16,5	15		

Tableau n° 45

C - Troisième série de mesures : Etude de la nature des fonctions carboxyles -

Nous avons appliqué aux échantillons oxydés au bioxyde de chlore les méthodes d'investigation précédemment mises au point (tableau n° 46).

1 - La teneur en fonctions acides uroniques est la même que celle trouvée par la méthode à l'acétate de calcium à froid ou par la méthode potentiométrique. Nous avons fait la même remarque avec l'amidon oxydé au bioxyde de chlore.

2 - La teneur en fonctions carboxyles dosée par la méthode à l'acétate de calcium à chaud est supérieure à celle obtenue avec la méthode à froid. Il y a donc des acides bloqués.

Comme cette teneur est supérieure à celle en acides uroniques, il y a donc des fonctions acides ailleurs que sur le carbone 6.

Produit	Amylose ClO ₂	Amylose mélange	Amylose ClO ₂	Amylose	Amylopectine	Amidon glutini- né	Fécule
Fonctions acides uroniques	69	66	51	1	7	8	8
Fonct. acides p/méth. pecti- tio. m.mol./reste glucose	40	60	21,4	1,4	0,4	0,2	0,2
Fonct. acides p/méth. acétate à froid. m.mol./reste glucose	35,5	66	25	2	2	1	1
Fonct. acides p/méth. acéta- te à chaud. m.mol./reste glucose	9	110	56	2	2	1	1
Fonct. acides ap: hydrolyse HCl. m.mol./reste glucose	70	95	43,5	0,4	0,4	0,2	0,2
Fonct. acides ap: hydrolyse NaOH m.mol./reste glucose	98	124	54				
COOH acétate à chaud							
COOH acétate à froid	2,85	1,85	2,12				
COOH après HCl							
COOH acétate à froid	2,2	1,5	1,74				
COOH après NaOH							
COOH acétate à froid	3,1	1,99	2,16				

Tableau n° 46

3. - Le rapport des teneurs en fonctions acides totales, libres ou bloquées, à celles en fonctions acides uroniques n'est pas le même pour l'amylose et l'amylopectine oxydées (Tableau n° 47).

Produit	Amylose ClO ₂	Amylopectine ClO ₂
<u>COOH totaux</u> COOH uroniques	3	2

Tableau n° 47

Il y a proportionnellement moins de fonctions acides uroniques dans l'amylose oxydée. Or dans l'amylopectine, une partie des fonctions alcools primaires est bloquée sous forme de ramifications, environ une sur vingt cinq, ce qui devrait se traduire, après oxydation, par une teneur en fonctions acides uroniques plutôt inférieure à celle trouvée dans l'amylose oxydée.

On pourrait penser que des liaisons acétaliques en 1-6 sont hydrolysées puis oxydées en cours de réaction; bien que d'après certains auteurs (71) elles soient plus résistantes aux acides que les liaisons en 1-4. Une autre hypothèse serait d'admettre qu'une ramification en 1-6 soit oxydée avec formation d'un ester de l'acide uronique correspondant, hypothèse bien audacieuse, si l'on considère que généralement l'oxydation d'une telle liaison entraîne l'oxydation du carbone porteur de la fonction pseudoaldéhydrique, c'est-à-dire du carbone 1.

Quoiqu'il en soit, les fonctions alcools primaires de l'amylopectine apparaissent plus sensibles à l'oxydation par rapport aux fonctions pseudoaldéhydriques que celles de l'amylose.

Avec l'amidon oxydé au bioxyde de chlore, on obtient un résultat intermédiaire.

4 - Dans l'amylose, l'amylopectine et l'amidon oxydés au bioxyde de chlore, la teneur en fonctions glycols augmente avec celle en fonctions carboxyles. Il est logique d'en déduire qu'il y a eu hydrolyse des pontages glucosidiques en 1-4 et oxydation de la fonction pseudoaldéhydrique en acide gluconique.

5 - Le rapport des teneurs en fonctions acides dosées par les deux méthodes à l'acétate de calcium n'est pas le même pour l'amylose et l'amylopectine oxydées. Il y a proportionnellement plus de fonctions acides bloquées dans les oxy-amyloses.

Pour l'amidon oxydé au bioxyde de chlore, ce rapport est intermédiaire entre ceux trouvés pour l'amylose et l'amylopectine oxydées; par contre la teneur en fonctions acides uroniques est sensiblement voisine de celle en liaisons lactones ou esters. Or, dans l'amylose oxydée, il y a plus de fonctions acides bloquées que d'acides uroniques; c'est donc que des acides non uroniques interviennent dans les liaisons de ce produit.

6 - Comme avec l'amidon traité par le bioxyde de chlore, nous avons déterminé la teneur des échantillons en fonctions acides après hydrolyse acide ou alcaline.

Après hydrolyse alcaline, elle est sensiblement voisine de celle déterminée par la méthode de dosage à l'acétate de calcium à chaud.

Après hydrolyse par l'acide, elle est inférieure à celle dosée après traitement à la soude, mais supérieure à celle obtenue par la méthode à l'acétate de calcium à froid, d'où on en conclut à la présence vraisemblable de liaisons lactones et peut-être aussi de liaisons esters.

D - Remarque -

L'amidon gélatinisé, l'amylose et l'amylopectine ont un pouvoir réducteur et une teneur en fonctions acides supérieurs aux valeurs trouvées pour les grains d'amidon. Tout traitement à chaud dégrade donc l'amidon dispersé.

E - Conclusions -

Les modifications fonctionnelles introduites dans l'amylose et l'amylopectine par oxydation avec le bioxyde de chlore en milieu anhydre sont de même nature que celles obtenues avec l'amidon gélatinisé :

- présence de fonctions aldéhydriques vraies en 6
- présence de fonctions acides sur les carbones 1 et 6 dont une partie est bloquée.

Pour une même teneur en fonctions acides totales, libres ou bloquées :

- il y a plus de fonctions acides uroniques dans l'amylopectine que dans l'amidon oxydé, alors que dans l'amylose il y en a un peu moins.
- il y a plus de fonctions acides bloquées dans l'amylose oxydée que dans l'amylopectine oxydée, alors que pour l'amidon oxydé on trouve un résultat intermédiaire.

o

o

o

CHAPITRE III

OXYDATION PAR LE CHLORITE ACIDE

1 - MODE OPERATOIRE -

L'amylose et l'amylopectine ont été traitées dans les mêmes conditions que les grains de féculé.

- Solution oxydante : 0,470 mol. ClO_2^- /l.
pH 5 tampon acétate
Rapport de bain de 10
Température 50°C.
- Durée de réaction : 22 heures.

Une très faible partie de l'amylose est soluble dans la solution oxydante, environ 15 %, dont 1 % est entraîné lors de la précipitation du sulfate de baryum. Par contre, l'amylopectine est beaucoup plus soluble, environ 70 % se dissout. Ces fractions sont récupérables assez facilement par précipitation avec l'alcool.

2. - BILANS DE REACTION -

Nous avons calculé les bilans de réaction suivant la méthode utilisée pour l'oxydation de l'amidon (tableau n° 48).

a)-l'amylose et l'amylopectine sont sensiblement oxydées suivant la même vitesse de réaction. Celle-ci est légèrement inférieure à celle des grains de féculé.

b)-dans les solutions d'oxydation de l'amylose, la teneur en bioxyde de chlore est voisine de celle de l'essai témoin, et elle est supérieure à celle des liqueurs de traitement de l'amylopectine. Il semble que l'on puisse en déduire que le bioxyde de chlore en solution réagit avec l'amylopectine, mais pas avec l'amylose.

c)-La teneur en chlorate est la même, dans les milieux réactionnels avec les produits amylacés, que pour l'essai témoin. Comme avec les grains d'amidon, le chlorate ne réagit pas au cours de l'oxydation.

QUANTITES DOSEES DANS LES SOLUTIONS OXYDANTES								Consommation d'oxydant en m.mol. ClO ₂ /l. colonne c' - colonne b'
Produit engagé	Produit en solution	Solution Départ		Solution de l'essai		Solution témoin		
		Concentration en m.mol./l.	exprimée en m.mol. ClO ₂ / l.	Concentra- tion en m.mol./l.	exprimée en m.mol. ClO ₂ / l.	Concentra- tion en m.mol./l.	exprimée en m.mol. ClO ₂ / l.	
Amylose	ClO ₂	a	a'	b	b'	c	c'	19
		472	472	302	302	320	320	
		0		38	47	39	49	
		12		72		54		
		18	27	87	130	86	129	
	Totaux	502	499	499	479	499	498	
Amylose- pectine	ClO ₂	472	472	305	305	320	320	21
		0		35	40	39	49	
		12		71		54		
		18	27	88	132	86	129	
		Totaux	502	499	499	477	499	

Tableau n° 48

3 - ETUDE DE LA CONSTITUTION DES PRODUITS OXYDES -

A - Première série de mesures : pouvoir réducteur, teneur en fonctions glycols, fonctions acides totales et fonctions carbonyles.

Les résultats de ces dosages sont groupés dans le tableau n° 49.

Produit	Amylose chlorite insolub.	Amylose chlorite soluble	Amylopec- tine, chlorite insolub.	Amylopec- tine, chlorite soluble	Amylose	Amylopec- tine	Amidon chlo- rite M
Indice de ferricyanure	4	4	4	4,5	3	3	4,9
<u>m.mol. HIO₄ consommée</u> <u>reste glucose</u>	1,071	1,075	1,065	1,069	1,052	1,061	1,048
COOH méth. acét. à chaud. m.mol./reste glucose	20	15	20	23	2	2	23
m.mol. CO/reste glucose	7	6	6	6			5

Tableau n° 49.

Le pouvoir réducteur est pratiquement nul. L'amylose et l'amylopectine oxydées au chlorite sont de type essentiellement acide. C'est un résultat analogue à celui obtenu avec les grains d'amidon. On peut supposer, soit qu'il n'y a pas eu d'hydrolyse, puisque l'amidon n'est pas très sensiblement dégradé par traitement à pH5 (voir essai témoin; II^e partie, Chapitre V), soit, s'il y a eu hydrolyse, que les restes pseudoaldéhydiques ont été oxydés en acides.

La consommation d'acide periodique par reste glucose n'a sensiblement pas varié après oxydation. La fonction glycol est donc restée intacte.

On constate la présence de quelques fonctions carbonyles, qui ont été dosées après traitement à l'acétate de calcium à chaud.

B - Deuxième série de mesures : Etude de la nature des fonctions carboxyles.

En appliquant les méthodes d'investigation mises au point précédemment, nous avons obtenu les résultats groupés dans le tableau n° 50.

1 - Pour chaque produit oxydé, les teneurs en fonctions acides déterminées par les méthodes à l'acétate de calcium à froid et potentiométrique sont sensiblement voisines.

La consommation d'oxydant au cours de l'oxydation est très légèrement supérieure pour l'amylopectine, ce qui cadre avec la teneur en fonctions acides qui est plus élevée que celle obtenue avec les fractions d'amylose oxydée.

2 - Le pourcentage de fonctions acides uroniques est plus élevé dans l'amylopectine que dans l'amylose oxydée (tableau n° 51).

Produit	Amylose chlorite insoluble	Amylose chlorite soluble	Amylopectine chlorite insoluble	Amylopectine chlorite soluble
M. mol. COOH totaux m. mol. COOH uroniques	3,3	2,8	2,2	2,3

Tableau n° 51

Rappelons que nous avons observé le même phénomène lors de l'oxydation par le bioxyde de chlore anhydre.

3 - Il y a des acides non uroniques. Etant donné que la fonction glycol n'a pas été altérée par l'oxydation et que le pouvoir réducteur des échantillons oxydés est très faible, il faut admettre qu'il y a eu hydrolyse et que les acides non uroniques sont sur le carbone 1.

4 - Par la méthode de dosage à l'acétate de calcium à chaud nous trouvons une teneur en fonctions acides supérieure à celle fournie par la méthode à froid. Il y aurait donc des fonctions acides bloquées sous forme de lactones ou peut-être d'esters, sauf dans la fraction soluble de l'amylose oxydée où les deux dosages conduisent au même résultat. Rappelons que nous avons trouvé que la fraction soluble des grains d'amidon oxydés au chlorite ne contenait pas de liaisons esters ou lactones.

5 - Pour terminer la nature des liaisons qui bloquent une partie des fonctions acides, nous avons déterminé la teneur en fonctions acides de nos produits après hydrolyse acide ou alcaline.

Après hydrolyse alcaline il y a une légère augmentation de la teneur en acides, ce qui ne se retrouve pas après hydrolyse par l'acide chlorhydrique.

C'est un résultat voisin de celui trouvé avec les grains d'amidon oxydés au chlorite. Vraisemblablement il n'y a pas de liaisons esters, mais des lactones.

Produit	Amylose chlorite insoluble	Amylose chlorite soluble	Amylopectine chlorite insoluble	Amylopectine chlorite soluble	Amylose	Amylopectine	Amidon chlorite M
Fonctions acides uroniques m.mol./ reste glucose	15,5	15	15	16	10	7	16
Fonctions acides par méth.potentio m.mol./reste glucose	13,5	14	14,5	15,5	0,4	0,4	15,4
Fonctions acides par méth. acét. à froid m.mol./reste glucose	14,5	15	16	17,5	2	2	16,5
Fonctions acides par méth. acét. à chaud m.mol./ reste glucose	20	16	20	23	2	2	23
Fonctions acides après hydrolyse HCl m.mol./ reste glucose	15	15	16,5	18			15,5
Fonctions acides après hydrolyse NaOH m.mol./ reste glucose	21	16	20	23			24
<u>COOH acétate à chaud</u> COOH acétate à froid	1,37	1,07	1,28	1,35			1,42
<u>COOH après HCl</u> COOH acétate à froid	1,04	1	1,03	1,03			1
<u>COOH après NaOH</u> COOH acétate à froid	1,5	1,07	1,28	1,35			1,54

Tableau n° 50

D - Conclusions -

Les solutions de chlorite à pH 5 oxydent l'amylose et l'amylopectine à la même vitesse réactionnelle, du moins à peu de choses près.

Les modifications fonctionnelles introduites sont analogues à celles observées avec les grains d'amidon : présence de fonctions acides sur les carbones 1 et 6, accompagnées de quelques fonctions cétoniques.

Pour une même teneur en fonctions acides totales, libres ou bloquées, il y a légèrement plus de fonctions acides uroniques dans l'amylopectine que dans l'amylose oxydée.

Une partie des fonctions acides est bloquée, sauf dans la fraction d'amylose oxydée soluble dans les liqueurs d'oxydation. Le nombre de ces fonctions acides, sous forme de liaisons lactones, est sensiblement le même que pour les grains d'amidon.

C H A P I T R E I V

COMPARAISONS ENTRE L'OXYDATION AU BIOXYDE DE CHLORE ANHYDRE ET AU CHLORITE ACIDE EN MILIEU, AQUEUX DE LA CELLULOSE ET DE L'AMIDON

I. - COMPARAISON ENTRE LES PRODUITS D'OXYDATION DE L'AMIDON -

Dans les produits d'oxydation de l'amidon par le bioxyde de chlore anhydre, à la température ambiante, l'analyse fonctionnelle nous a permis de mettre en évidence que :

- la fonction glycol sur les carbones 2 et 3 est inaltérée
- il y a des fonctions aldéhydiques vraies sur le carbone 6
- il y a quelques fonctions cétoniques
- les oxhydriles des carbones 1 et 6 sont oxydés en acides. La moitié de ces fonctions est constituée par des acides uroniques.
- la moitié des acides est bloquée sous forme de liaisons lactones et peut-être esters, qui sont hydrolysables partiellement par les acides.

Dans les produits d'oxydation de l'amidon par les solutions de chlorite (50 g/l.) à 30°C et à pH 3, on constate que :

- la fonction glycol sur les carbones 2 et 3 est vraisemblablement inaltérée
- il y a quelques fonctions cétoniques, mais pas d'aldéhyde vrai
- il y a des fonctions carboxyles sur les carbones 1 et 6, dont 40 % sont des uroniques.
- une partie des acides, 20 %, est bloquée sous forme de liaisons non hydrolysables par les acides.

Vis à vis de ces deux oxydants :

- la fonction glycol est stable
- les fonctions alcools primaires et pseudoaldéhydiques, oxydables en acides, sont sensiblement aussi réactives
- les acides forment aisément des liaisons lactones ou esters.

Les produits oxydés au bioxyde de chlore se distinguent de ceux traités au chlorite par :

- la présence d'un pouvoir réducteur
- le nombre et la nature des liaisons qui bloquent les fonctions acides.

Avec l'amylose et l'amylopectine oxydées dans les mêmes conditions, les modifications fonctionnelles sont de même nature que pour l'amidon, mais :

- il y a toujours une proportion plus élevée d'acides uroniques dans les produits d'oxydation de l'amylopectine que dans ceux de l'amylose.
- avec un même oxydant, le pourcentage de fonctions acides uroniques de l'amidon est intermédiaire entre ceux trouvés pour l'amylose et l'amylopectine.
- dans l'amylose oxydée au bioxyde de chlore, la proportion d'acides bloqués est plus élevée que pour les produits de l'amylopectine et des acides gluconiques participent à ces liaisons.
- dans la fraction d'amylose oxydée au chlorite et soluble dans le milieu réactionnel, il n'y a pas de fonctions acides bloquées.

De cette étude comparative des constituants de l'amidon, on peut conclure :

- les fonctions alcools primaires sont plus réactives dans les molécules branchées.
- une partie, au moins, des liaisons qui bloquent les fonctions acides n'est pas due à l'oxydation des ramifications en esters.

II. - COMPARAISON ENTRE LES PRODUITS D'OXYDATION DE L'AMIDON ET DE LA CELLULOSE -

Nous rappellerons tout d'abord les résultats obtenus avec la cellulose oxydée :

a) par le bioxyde de chlore, en milieu solvant anhydre à 60°C. (112) :

- la chaîne cellulosique est hydrolysée
- il y a des fonctions aldéhydiques vraies sur les carbones 2, 3 et 6
- il n'y a pas de fonction pseudo-aldéhydique
- il y a des fonctions cétoniques sur les carbones 2 et 3

- des fonctions acides sont créées sur les carbones 1 et 6
Il faut 140 heures de traitement pour avoir une teneur totale de 10 m.mol. COOH/reste glucose à 60°C.
- le pourcentage des fonctions acides uroniques est de 40 %.
- il n'y a pas de liaisons esters.

b) par le chlorite (113) en milieu aqueux 60 g/l. à pH 5 et à 60°C

- l'agent oxydant est essentiellement l'ion chlorite
- la chaîne cellulosique est hydrolysée
- il y a des fonctions cétoniques sur le carbone 2 ou 3
- la fonction alcool primaire n'est pas oxydée
- toutes les fonctions pseudo aldéhydiques ont été oxydées en acides.
Il faut 100 heures d'oxydation pour obtenir une teneur de 30 m.mol. COOH/reste glucose
- une partie de ces acides est estérifiée avec la fonction alcool en 4.

Il apparaît d'une façon très nette que les macromolécules de l'amidon sont oxydées beaucoup plus rapidement que celles de la cellulose. Ainsi il faut 140 heures de traitement avec le bioxyde de chlore à 60°C pour obtenir une teneur de 10 m.mol. COOH/reste glucose pour la cellulose, alors que l'amidon traité pendant 7 heures à froid en contient 17. De même, avec le chlorite, la cellulose contient 30 m.mol./reste glucose et l'amidon 80 au bout de 100 heures. D'autre part, lors de l'oxydation au chlorite, le bioxyde de chlore qui se forme n'est pas en concentration suffisante pour réagir sur la cellulose, alors qu'il oxyde l'amidon qui lui, pour- tant, ne passe pratiquement pas en solution et reste à l'état granulaire, comme la cellulose restait à l'état fibreux.

Il est intéressant de rapprocher ces résultats du fait souvent constaté de la grande fragilité des pontages α -glucosidiques.

Les oxycelluloses se distinguent des oxyamidons :

a) avec le bioxyde de chlore anhydre :

- par la présence de fonctions aldéhydes vraies en 2 et 3.
- par une proportion d'acides uroniques inférieure
- par l'absence de fonctions acides bloquées

b) avec le chlorite acide :

- par la présence de fonctions cétoniques en 2 ou 3.
- par l'absence d'acide uronique
- par la présence de liaisons esters hydrolysables par les acides

La cellulose se caractérise vis à vis de ces deux oxydants par :

- une légère oxydation de la fonction glycol.
- une moins grande réactivité de la fonction alcool primaire par rapport à la fonction pseudoaldéhydique
- la possibilité de former une liaison ester d'acide gluconique.

Dans leur structure, les macromolécules de l'amidon et de la cellulose diffèrent :

- par leur motif de base : isomère cyclanique
- par l'agencement des chaînes : rotation de 180° des motifs de base dans la cellulose
- par la présence de ramifications, en général en 1-6, dans l'amidon.

Cette isomérisie cyclanique pourrait être la cause de la différence de réactivité de la fonction glycol, plus stable dans l'amidon à cause du voisinage stérique du groupe OH en 1.

Comme les fonctions alcools primaires sont capables de former des liaisons acétaliques dans l'amidon, il est logique que nous constatons qu'elles soient plus réactives que celles de la cellulose. Dans l'amylopectine, où se trouvent effectivement ces liaisons, c'est là où leur réactivité est la plus grande.

D'autre part, en ce qui concerne l'oxydation au chlorite, il est frappant de trouver des liaisons esters en 1-4 dans la cellulose alors qu'il n'y en a pas de ce type dans l'amidon. Dans ces oxycelluloses, il est vraisemblable que les chaînes ne sont hydrolysées qu'après oxydation des pontages glucosidiques en liaisons esters. Si, dans le cas de l'amidon, il y a formation de telles liaisons au cours de l'oxydation, celles-ci seront hydrolysées immédiatement, puisque le pontage glucosidique est déjà plus sensible à l'hydrolyse que celui de la cellulose.

Il est plus difficile de comparer la cellulose et l'amidon oxydés au bioxyde de chlore, vis-à-vis des fonctions acides bloquées. L'acide chlorhydrique et les traces d'eau qui se forment au cours de la réaction ont certainement eu une influence beaucoup plus grande sur les oxycelluloses que sur les oxyamidons, car ils restent dans le milieu réactionnel dans le premier cas, alors qu'ils sont éliminés dans le second au fur et à mesure de leurs formations (pas de recyclage du ClO_2).

Quoi qu'il en soit, nos méthodes d'investigations ne nous ont pas permis de préciser la nature des liaisons qui bloquent une partie des fonctions acides dans nos amidons oxydés. Toutefois, nous avons pu montrer que, suivant les produits, les fonctions acides bloquées peuvent être sur les carbones 1 ou 6 et que les liaisons qu'elles forment ne sont pas toutes hydrolysables ; partiellement ou totalement, par les acides.

Aussi émettons-nous trois hypothèses sur leur nature :

- liaisons esters en 1-4, par oxydation du pontage glucosidique
- liaisons esters en 1-6, par oxydation d'une ramification; la fonction carboxyle étant sur le carbone 1 ou, peut-être, sur le carbone 6.
- liaisons lactones, entre une fonction acide uronique et un alcool en 2 ou 3.

QUATRIEME PARTIE

PREPARATION ET PROPRIETES
DES AMIDONS OXYDES

P L A N

- CHAPITRE I. - Introduction
- CHAPITRE II. - Préparation d'amidons oxydés
- CHAPITRE III. - Contrôle des amidons oxydés
- CHAPITRE IV - Encollage
- CHAPITRE V - Désencollage

CH A P I T R E I.

INTRODUCTION

La majorité des études sur l'oxydation de l'amidon ayant été faites, comme nous l'avons déjà signalé, dans un but pratique, il n'était pas sans intérêt d'essayer de trouver une utilisation industrielle pour les féculs oxydés par le chlorite acide. L'industrie textile cotonnière, est une grande consommatrice d'amidon, ou de ses produits faiblement dégradés à chaîne plus courte, qu'elle utilise surtout pour les opérations d'encollage.

Pour diminuer les casses des fils de chaîne lors des opérations de tissage, on donne à ces fils une torsion beaucoup plus grande qu'à ceux de trame, et d'autre part, on les enduit d'un film protecteur d'un produit qui augmente leur résistance à l'action mécanique. Cette enduction s'appelle l'encollage.

L'amidon est parfait à cet égard. Toutefois, il est assez laborieux de l'éliminer après tissage au cours des opérations dites de désencollage, ou de déparementage. Aussi a-t-on cherché à le remplacer par ses produits de dégradation qui sont alors beaucoup plus facilement solubilisés. Mais en contre partie, généralement, plus l'amidon est dégradé, moins bon est l'encollage. C'est pourquoi il faut trouver un compromis entre ces deux exigences.

La dégradation peut être réalisée soit par action de la chaleur, soit par hydrolyse, soit par oxydation. Autrefois, l'élimination de ces produits amylacés était réalisée par hydrolyse. Mais l'élimination est très incomplète et dans certains cas -si l'on opère en milieu acide par exemple-, on risque de dégrader la fibre cellulosique.

Bien plus intéressants sont les procédés de désencollage par attaque de la matière amylacée au moyen d'enzymes, qui elles, n'ont aucune action sur les fibres cellulosiques. Aussi ces méthodes se sont généralisées. Elles donnent d'excellents résultats, mais les opérations nécessaires sont assez longues et rendent difficile le travail en continu.

En dégradant l'amidon par le chlorite acide, nous avons espéré préparer des produits ayant conservé de bonnes propriétés au point de vue de l'encollage, mais qui s'élimineraient beaucoup plus facilement que l'amidon au désencollage. En effet, au cours de nos recherches sur l'amidon oxydé par le chlorite en milieu acide, nous avons observé accessoirement que les produits obtenus se dispersaient assez facilement dans l'eau chaude. D'autre part, leur analyse mettait en évidence la présence d'une teneur relativement élevée en fonctions carboxyles.

On pouvait en déduire que de tels produits seraient très facilement solubilisés par une solution alcaline diluée et chaude. Nous avons donc entrepris une série de préparations d'oxyamidons progressivement dégradés au chlorite que nous avons appliqués à l'encollage de fils de chaîne.

Les fils encollés ont été contrôlés au double point de vue de l'efficacité de l'encollage et de la facilité de désencollage. Notre travail a été grandement facilité en ayant eu la possibilité d'opérer sur le matériel même du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse, et en suivant les techniques mises au point par ce dernier (114, 115, 116, 117, 118, 119).

Afin de comparer les propriétés des produits oxydés au chlorite à celles des produits couramment préparés dans l'industrie, nous avons également effectué une série d'oxydations d'amidons à l'eau oxygénée. Ces oxyamidons ont été contrôlés comme les oxyamidons type chlorite acide.

o o

o

C H A P I T R E I I

PREPARATION D'AMIDONS OXYDES

1 - OXYDATION AVEC LE CHLORITE ACIDE -

On pourrait sans doute mettre au point un très grand nombre de modes opératoires pour fabriquer des amidons oxydés au moyen du chlorite acide. Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes limités à la préparation de produits en vue des opérations d'encollage et de désencollage dans l'industrie textile, en choisissant des conditions de traitement réalisables industriellement.

Le facteur température, notamment, est important, puisqu'au-delà d'une certaine limite les grains d'amidon éclatent en conduisant à un empois infiltrable. D'autre part, on a intérêt à travailler à température assez élevée pour diminuer les durées de réaction. Pour concilier ces deux points de vue contradictoires, nous avons effectué le traitement à 50°C.

a) Matières premières -

- fécule de pomme de terre
- chlorite de sodium

b) Concentration en chlorite : 50 g/l.

c) Température : 50°C

d) pH de la solution - Pour éviter une hydrolyse trop rapide de la fécule et pour diminuer la dismutation du chlorite, le pH de la solution a été ajusté à 5,5. Il est obtenu en ajoutant 5 cm³. CH₃.COOH 100 % à

2 litres d'une solution de chlorite à 50 g./l. Après réaction, les variations du pH étaient faibles.

e) *Rapport de bain* - Dans nos conditions opératoires, la diminution de la concentration en chlorite en fonction du temps d'oxydation est faible. Aussi est-ce un rapport de bain de 5 qui a été adopté.

f) *Durée d'oxydation* - En augmentant progressivement la durée d'oxydation, nous avons préparé quatre produits de plus en plus oxydés. (tableau n° 52).

Durée de réaction en heures	11	22	33	44
Produits	C1	C2	C3	C4

Tableau n° 52

g) *Appareillage* - La réaction est effectuée dans des flacons hermétiquement clos. Ceux-ci sont immergés dans un bain-marie, où ils subissent une rotation continue, grâce à un dispositif spécial. L'homogénéité de la réaction est ainsi assurée.

h) *Récupération des produits* - Après refroidissement, les flacons sont ouverts. Des prises de la solution sont faites en vue du dosage des produits minéraux.

Les grains oxydés sont récupérés par filtration sur büchner, lavés à l'eau, puis séchés.

2 - OXYDATION A L'EAU OXYGENEE -

Les conditions opératoires ont été fixées afin de nous rapprocher autant que possible de celles choisies pour le chlorite acide.

a) *Matières premières* -

- fécula de pomme de terre
- eau oxygénée : solution commerciale à 3 %.

b) *pH de la solution* - Celui d'une solution d'eau oxygénée à 3 % : pH 5.

c) *Température* - Etant donné les conditions de concentration et de pH de la solution, la température a été fixée à 50°C

d) *Rapport de bain* : 5

e) *Durée de réaction* - L'oxydation des grains est plus rapide qu'avec les solutions de chlorite. Trois produits ont été préparés en faisant varier la durée de réaction (tableau n° 53).

Durée de réaction en heures	4	9	14
Produits	E _a	E _b	E _c

Tableau n° 53

f) *Appareillage et récupération des produits* - La technique est la même que pour l'oxydation avec les solutions de chlorite.

3 - BILANS D'OXYDATION -

a) *Oxydation au chlorite* - Nous avons déterminé les teneurs en Cl^- , ClO_2^- , ClO_3^- et ClO_2 , comme pour l'oxydation des grains d'amidon faite dans un but analytique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 54.

La diminution de la concentration en chlorite avec la durée de réaction est nettement plus lente que celle observée à pH5 (voir II^e partie, chapitre III). Corrélativement, les produits obtenus ne peuvent être que très faiblement oxydés.

La teneur en bioxyde de chlore est évidemment très faible.

b) *Oxydation à l'eau oxygénée* - Nous avons dosé le pouvoir oxydant des solutions d'eau oxygénée par le permanganate (tableau n° 54).

Durée d'oxydation en heures	Consommation d'oxydant exprimée en $\text{cm}_3 \text{ MnO}_4^- \text{ N}/10/1.$	Consommation d'oxydant * en m. équivalent $\text{O}_2/1.$
4	3.150	315
9	4.980	498
14	6.239	623

Tableau n° 54

* Les chiffres mentionnés dans cette colonne correspondent en fait à la consommation d'oxydant provenant d'une part de l'attaque de la matière amyliée et d'autre part du dégagement d'oxygène qu'il nous a été impossible de doser après réaction.

Durée de réaction en heures	Produits en solution	QUANTITES DOSSES DANS LES SOLUTIONS				Consomma- tion d'o- xydant	
		Solution de départ		Solution ap. oxydation		m.mol. ClO ₂ /l.	m.équi- valent O ₂ /l.
		m.mol./l.	exprimée en m.mol.ClO ₂ au l.	m.mol./l.	exprimée en m.mol.ClO ₂ /l.		
11	ClO ₂ ⁻	461	461	378	378	8	32
	ClO ₂			15	18		
	Cl ⁻	9		40			
	ClO ₃ ⁻	18	27	56	84		
	Totaux	488	488	488	480		
22	ClO ₂ ⁻	460	460	340	340	14	56
	ClO ₂			20	25		
	Cl ⁻	9		56			
	ClO ₃ ⁻	18	27	72	109		
	Totaux	487	488	488	474		
33	ClO ₂ ⁻	460	460	305	305	22	88
	ClO ₂			28	35		
	Cl ⁻	9		71			
	ClO ₃ ⁻	18,5	28	84	126		
	Totaux	488	488	488	466		
44	ClO ₂ ⁻	460	460	250	250	29	116
	ClO ₂			29	36		
	Cl ⁻	9		94			
	ClO ₃ ⁻	18,5	27,5	115	173		
	Totaux	488	488	488	459		

CH A P I T R E T I I

CONTROLE DES AMIDONS OXYDES

Dans l'industrie, les caractéristiques les plus importantes à connaître sont :

- l'homogénéité des produits
- la viscosité des empois,
- le pouvoir réducteur.

1 - HOMOGENEITE -

Une couche monogranulaire, réalisée à partir d'un échantillon moyen; a été observée au microscope en lumière normale et en lumière polarisée. Sur les grains oxydés par le chlorite, on peut voir des sortes de crevasses en lumière normale, analogues à celles observées précédemment (voir II^e partie). En lumière polarisée, elles se traduisent par une raie noire supplémentaire.

Les grains traités à l'eau oxygénée ont un aspect similaire, mais les crevasses sont moins nombreuses.

Comme cette constatation ne se retrouve pas sur tous les grains, nous avons observé la couleur que prennent chacun d'eux avec une solution d'iode, au microscope en lumière polarisée. Pour chaque échantillon de produit oxydé, les grains avaient rigoureusement la même coloration.

Ils sont donc dégradés de façon homogène.

2. - VISCOSITE DES EMPOIS -

La viscosité des dispersions de grains d'amidon ou de produits dégradés a toujours été le critère principal des encolleurs. Sa connaissance permet de comparer les produits amyliacés entre eux, de déterminer au

préalable le temps de chauffage nécessaire pour les colles à utiliser et, dans une certaine mesure, de prévoir le dépôt de colle qui se formera sur les fils.

Dans ce but, on mesure la "consistance" ou la "fluidité" d'un empois, en fonction du temps de cuisson; par la résistance qu'offre la colle à une pale entraînée par un moteur synchrone.

Nous avons utilisé le viscosigraphe du Vezelinstituut du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse, appareil qui enregistre la variation de viscosité à différentes allures de chauffage (montée en température sensiblement linéaire). Le rotor entraîne la pale qui brasse la colle à raison de 72 tours/minute. Le stator est fixé au châssis par l'intermédiaire de ressorts permettant son déplacement autour de l'axe lorsque la viscosité varie. Les mesures sont alors enregistrées en valeur d'angles de torsion.

Au cours de nos déterminations, la température est de 60°C au temps 0. On monte linéairement en 35 minutes jusqu'à 90°C, valeur que l'on maintient ensuite constante. Les résultats obtenus avec la fécule de pomme de terre et les amidons oxydés ont été mis sous forme de graphique (fig. 26). Nous avons utilisé des empois à 10 %.

Dans le tableau n° 55, nous indiquons les maximums atteints pour chaque produit.

Produit	Maximum viscosité	Produit	Maximum viscosité
Fécule	312	C ₁	137
E _a	55	C ₂	70
E _b	10	C ₃	25
E _c	3	C ₄	12

Tableau n° 55

Les courbes de viscosité permettent de classer les produits dans l'ordre suivant :

Fécule - C₁ - C₂ - E_a - C₃ - C₄ - E_b - E_c.

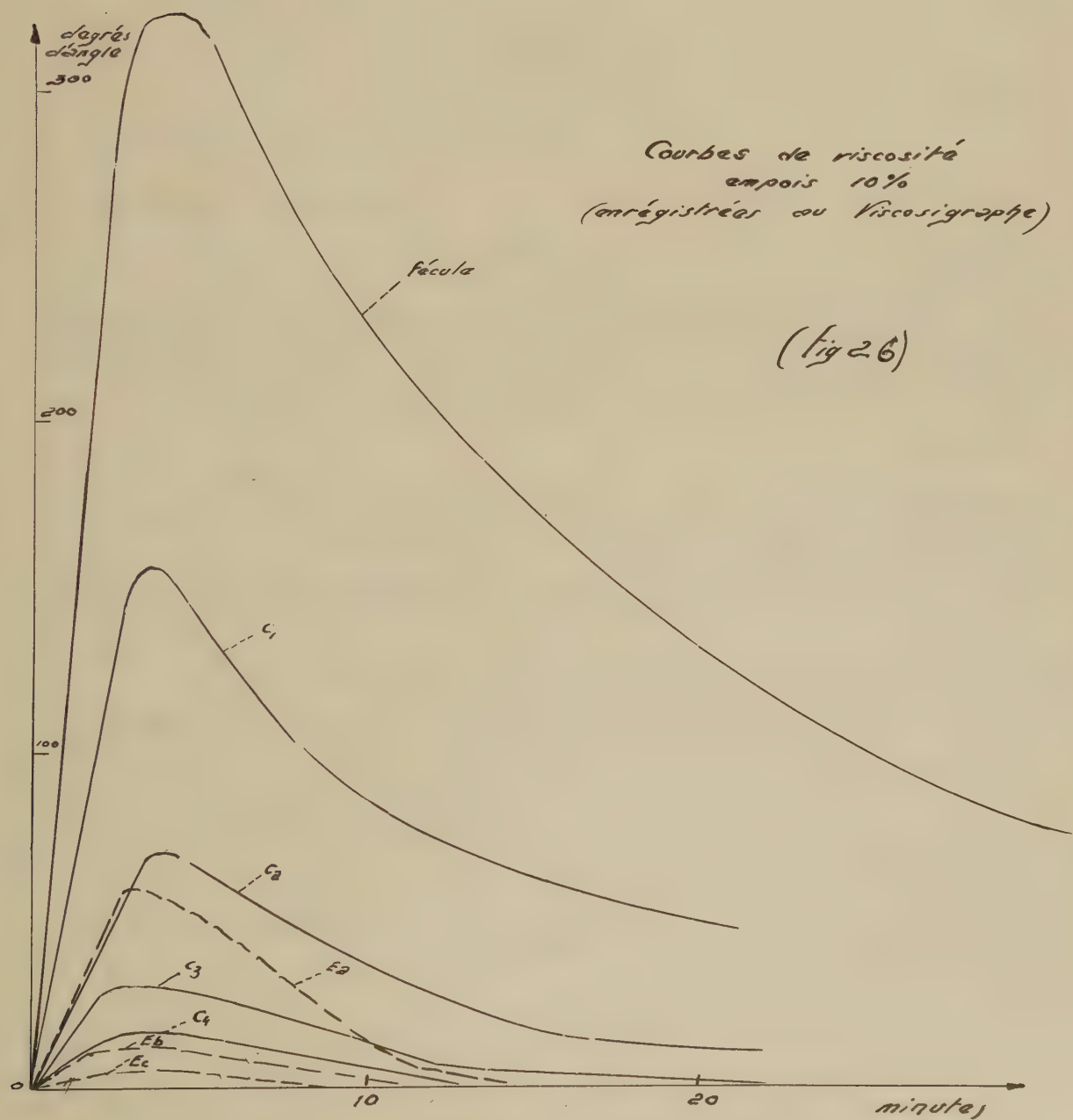
3 - POUVOIR REDUCTEUR -

Pour pouvoir comparer nos amidons oxydés avec les produits commerciaux, nous avons déterminé l'indice de ferricyanure (tableau n° 56).

Ce pouvoir réducteur est faible dans l'ensemble, mais néanmoins nettement plus accusé dans le cas des produits oxydés à l'eau oxygénée.

Produits	Fécule	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	E _a	E _b	E _c
Indice de ferri-cyanure	1	2	2	2	3	3	5	6

Tableau n° 56



C H A P I T R E I V

ENCOLLAGE

1 - PRINCIPE -

L'encollage consiste à imprégner les fils avec une colle préparée à partir de l'amidon ou de tout autre produit. Cette opération se réalise dans l'industrie ou au laboratoire, au moyen d'une encolleuse.

2 - ENCOLLAGE -

a) Préparation de la colle - La colle est obtenue en faisant un empois, avec la fécule ou les amidons oxydés, qu'on laisse cuire un certain temps pour obtenir la viscosité minimum.

Pour tous nos essais, le temps de cuisson a été fixé à 1 heure, la température à 90° C et la concentration en matière amylacée à 10 %.

Le cuiseur de colle du Centre de Recherches Textiles de Mulhouse, que nous avons utilisé, avait les caractéristiques suivantes :

- Agitation efficace au moyen d'une pale profilée qui assure le brassage dans toute la masse de la colle.
- Rotation de la pale à vitesse constante, 100 tours/minute.
- Chauffage électrique par l'intermédiaire d'un bain-marie (assurant un volant de chaleur) dont la température est exactement réglable.

b) Fil utilisé - C'est un fil peigné de coton d'Amérique, choisi pour sa grande régularité : Numéro 53 ; Torsion 768 t/mn.

c) *Encolleuse* - Nous avons utilisé l'encolleuse de laboratoire mise au point au Centre de Recherches Textiles de Mulhouse (118). Cet appareil permet de réaliser des encollages reproductibles entre eux et reproductibles à l'échelle industrielle (115).

Avec celle-ci on peut :

- régler et contrôler la température de la colle
- contrôler la tension et l'allongement des fils pendant l'opération d'encollage
- régler et contrôler la vitesse linéaire de la nappe
- faire varier la pression d'exprimage au moyen de poids tenseurs
- régler et contrôler la température de séchage
- contrôler le taux d'humidité de la nappe séchée.

Pour chaque amidon oxydé, ainsi que pour la fécule de départ, on encolle une nappe de 10 fils sur une longueur de 800 mètres.

3 - CONTROLE DE L'ENCOLLAGE -

Les casses de fil de chaîne sur métier à tisser sont la résultante de plusieurs facteurs; mais dépendent spécialement de la fatigue du fil au cours du tissage. On a pu relier ces casses aux propriétés intrinsèques du fil encollé : nature et importance du dépôt de colle, caractéristiques mécaniques.

Nous avons contrôlé l'encollage en déterminant la quantité de colle fixée et l'efficacité de l'encollage par les Tests de "fatigue" sur la machine Leblanc.

a) *Dépôt de colle* - Les fils sont désencollés par voie enzymatique. Après avoir été conditionnés pendant deux jours en atmosphère normale, ils sont pesés, désencollés, rincés, exprimés, conditionnés et pesés à nouveau. La différence de poids permet de déduire le % de produit déposé sur les fils.

Un essai témoin est effectué avec les fils non encollés.

Nous avons utilisé comme enzyme le Novofermasol GS pendant deux heures à 50° C. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 57.

Produit	Fécule	C1	C2	C3	C4	E _a	E _b	E _c
% de dépôt	5,1	5,8	5,4	5,5	6	5,4	5,7	6,3

Tableau n° 57

b) *Efficacité de l'encollage* - Après différentes études, le Centre de Recherches Textiles de Mulhouse (115) a pu mettre en évidence que les résistances dynamométriques et au frottement des fils encollés semblent être des facteurs négligeables par rapport à la résistance à la fatigue, c'est-à-dire aux extensions répétées, quand on veut comparer leur comportement à celui qu'ils ont sur métier. Aussi avons-nous retenu seulement ce test.

Nous avons opéré avec la Machine Leblanc (119) qui donne une amplitude d'extensions aux fils de 1,3 % à la cadence de 175 coups par minute. Pour un même encollage, les essais sont réalisés sur trois séries de sept fils. Comme les résultats obtenus sont comparables entre eux, nous avons fait des mesures avec des fils encollés par la fécule de pomme de terre, qui dans l'industrie permet de réaliser des encollages satisfaisants.

Sur un graphique, nous avons porté en abscisse le nombre d'extensions et en ordonnée le taux de casses pour chaque sorte de fils encollés (fig. 27 et 28).

Avec tous nos produits, les fils ont une résistance aux extensions répétées qui est bonne, comparée à celle des fils encollés avec la fécule de pomme de terre.

Les différences entre les courbes sont assez nettes pour pouvoir faire le classement suivant :

- 1 - Résistance supérieure à celle obtenue avec la fécule :
 $C_1 - C_2 - E_a$
- 2 - Résistance égale à celle obtenue avec la fécule : C_3
- 3 - Résistance inférieure à celle obtenue avec la fécule :
 $C_4 - E_b - E_c$

Ainsi donc, quelque soit le mode d'oxydation; chlorite ou eau oxygénée, on constate que l'efficacité de l'encollage augmente, passe par un maximum, puis diminue au fur et à mesure que la dégradation progresse.

L'explication de ce phénomène est difficile à trouver, étant donné la complexité des facteurs intervenant.

Résistance aux extensions répétées
Fécule de pomme de terre

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	1	2	4	8	8	12	16	17	18	18	18
% de casses	4,7	9,5	19	38	38	57	76	80	85	85	85

C₁

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	9	9	2	3	4	10	10	12	13	14	14
% de casses	0	0	9,5	14	19	47	47	57	61	66	66

C₂

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	1	2	4	5	6	7	11	12	14	14	14
% de casses	4,7	9,5	19	23	28	33	52	57	66	66	66

C₃

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	0	3	3	9	10	10	14	15	16	17	18
% de casses	0	14	14	42	47	47	66	71	76	80	85

C4

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	0	0	3	6	11	13	17	19	19	20	20
% de casses	0	0	14	28	52	61	80	90	90	95	95

E_a

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	1	2	3	5	8	9	11	13	14	16	16
% de casses	4,7	9,5	14	23	38	42	52	61	66	76	76

E_b

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	0	0	8	11	15	15	16	17	19	20	20
% de casses	0	0	38	52	71	71	76	80	90	95	95

E_c

Nombre d'extensions	250	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	4000	4500	5000
Nombre de fils cassés sur 21	0	2	8	10	12	28	19	19	19	19	20
% de casses	0	9,5	3,8	47	57	85	90	90	90	90	95

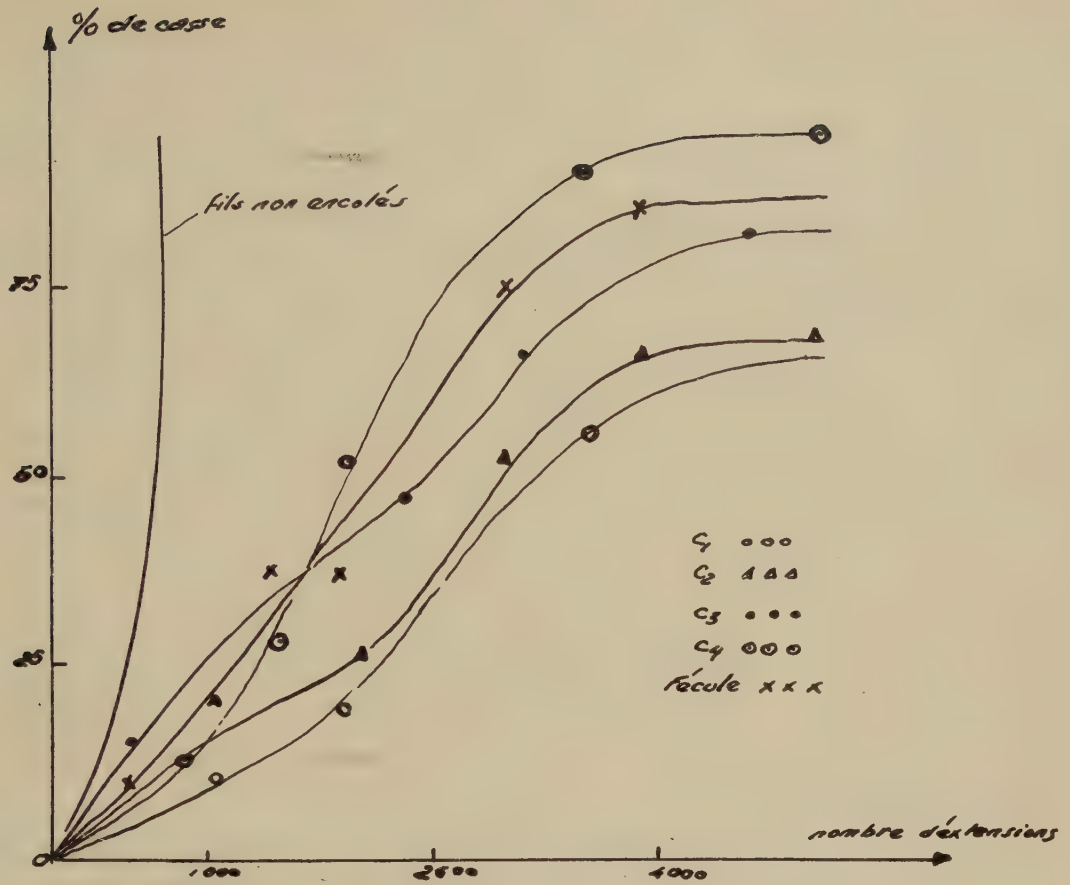


Fig. 27

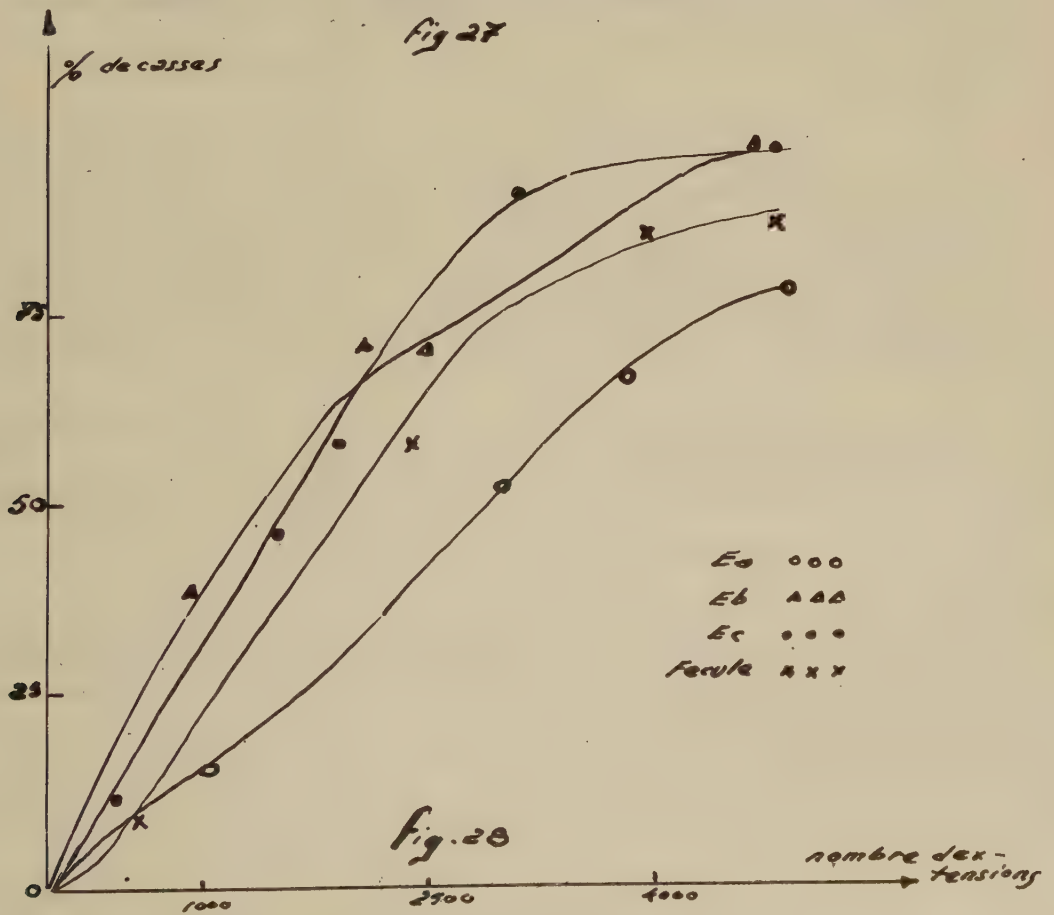


Fig. 28

CHAPITRE V

DESENCOLLAGE

1 - CONDITIONS -

Le but de cette opération consiste à éliminer entièrement la matière amylacée dans des conditions où la fibre cellulosique ne risque pas d'être altérée. Nous ajouterons que pour l'industrie, cette opération doit pouvoir être réalisée le plus simplement et le plus rapidement possible.

Comme nous l'avons déjà signalé, nous avons utilisé une solution de soude. Un très grand nombre de conditions opératoires pouvait être essayé afin de trouver les plus intéressantes. Nous nous sommes limités à quelques essais, en faisant varier soit la température, soit la concentration des solutions de soude, soit la durée du traitement. Les résultats obtenus permettant de fixer les domaines de solubilité de nos amidons oxydés, il est aisé de comparer leur facilité d'élimination.

Après quelques essais préliminaires, nous avons opéré dans les conditions suivantes :

- Concentration des solutions de soude : 10 g/l - 5 g/l.
2,5 g/l.
- Température : 20°C, 50°C, 70°C
- Durée : celle nécessaire pour désencoller.

Critère de désencollage - Les fils traités sont immergés dans une solution d'iode diluée. S'il n'y a pas de coloration, c'est que la matière amylacée a été éliminée.

2 - RESULTATS OBTENUS ET DISCUSSION -

Pour une même température et une même concentration de soude, nous avons fait trois séries d'essais différents :

- solution de soude à la température ambiante et rinçage à l'eau chaude
- solution de soude chaude et rinçage à l'eau chaude
- solution de soude chaude et rinçage à l'eau courante.

Pour comparer les produits d'encollage les uns par rapport aux autres, nous les avons classés suivant leur vitesse d'élimination pour chaque série d'essais.

a) NaOH 10 g/l. et température 70°C

- NaOH à 20°C et eau à 70°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-C4-Ec
- NaOH à 70°C et eau à 70°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-C4-Ec
- NaOH à 70°C et eau à 20°C : C1-Ea-Eb-C2-C3-Ec-C4

b) NaOH 10 g/l. et température 50°C

- NaOH à 20°C et eau à 50°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-C4-Ec
- NaOH à 50°C et eau à 50°C : C1-Ea-C2-C3-Eb-C4-Ec
- NaOH à 50°C et eau à 20°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-Ec-C4

c) NaOH 5 g/l. et température 70°C

- NaOH à 20°C et eau à 70°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-C4-Ec
- NaOH à 70°C et eau à 70°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-C4-Ec
- NaOH à 70°C et eau à 20°C : C1-Ea-Eb-C2-C3-Ec-C4

d) NaOH 5 g/l. et température 50°C

- NaOH à 20°C et eau à 50°C : C1-Ea-Eb-C2-C3-Ec-C4
- NaOH à 50°C et eau à 50°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-Ec-C4
- NaOH à 50°C et eau à 20°C : C1-Ea-C2-Eb-C3-Ec-C4

e) NaOH 2,5 g/l. et température 70°C

- NaOH à 20°C et eau à 70°C : C1-Ea-Eb-Ec-C2-C3-C4
- NaOH à 70°C et eau à 70°C : C1-Ea-Eb-C2-Ec-C3-C4
- NaOH à 70°C et eau à 20°C : C1-C2-Ea-Eb-Ec-C3-C4

f) NaOH 2,5 g/l. et température 50°C

- NaOH à 20°C et eau à 50°C : C1-Ea-C2-Eb-Ec-C3-C4
- NaOH à 50°C et eau à 50°C : C1-Ea-Eb-C2-Ec-C3-C4
- NaOH à 50°C et eau à 20°C : C1-C2-Ea-Eb-C3-Ec-C4

Il est possible de désencoller les fils avec une solution de soude assez diluée.

Pour une même série d'amidons oxydés, le désencollage est d'autant plus aisé que le produit a une viscosité plus faible.

Les produits obtenus avec le chlorite acide semblent nettement plus faciles à éliminer que ceux préparés à l'eau oxygénée, si l'on prend comme base de comparaison la courbe de viscosité (tableau n° 58 ; Cf. C4 et Eb).

Cette différence est d'autant plus marquée que l'on utilise des solutions de soude plus diluée et des températures plus basses.

Produits	Maximum viscosité	Durée de désencollage NaOH 5g/1.70°C	Durée de désencollage NaOH 2,5g/1.70°C	% de casses à 5000 coups
Fécule	312	plus de 5 min.	plus de 5 mn.	85
C1	137	120 sec.	plus de 5 mn.	55
C2	70	80 sec.	180 sec.	55
Ea	55	60 sec.	180 sec.	75
C3	25	40 sec.	60 sec.	85
C4	12	30 sec.	40 sec.	95
Eb	10	40 sec.	120 sec.	95
Ec	3	30 sec.	80 sec.	95

Tableau n° 58

NaOH 10 g/l. Température 70° C

Durée de désencollage en secondes:

Produit	NaOH 10 g/l.		H ₂ O 70° C	Test à l'iode
	20° C	70° C		
C ₁		30		violet clair
		60		incolore
		20	20	violet clair
		25	25	incolore
	60		30	violet clair
	60		60	incolore
C ₂	15		15	violet clair
	20		20	incolore
		15	15	violet clair
		20	20	incolore
		30		violet clair
		40		incolore
C ₃	10		10	violet clair
	15		15	incolore
		10	10	violet clair
		15	15	incolore
		20		violet clair
		30		incolore
C ₄	10		15	violet clair
	15		15	incolore
		5	5	violet clair
		10	10	incolore
		10		violet clair
		20		incolore

Produit d'encollage	NaOH 10 g/l.		H ₂ O 70°C	Test à l'iode
	20°C	70°C		
E _a	30		30	violet clair
	60		60	incolore
		15	15	violet clair
		20	20	incolore
		30		violet clair
		60		incolore
E _b	10		15	violet clair
	15		15	incolore
		10	10	violet clair
		15	15	incolore
		30		violet clair
		60		incolore
E _c	10		10	violet clair
	10		15	incolore
		10	10	incolore
		20		violet clair
		30		incolore
Fécule de pomme de terre	5 min.		5 min.	violet
		5 min.	5 min.	violet
		5 min.		violet

NaOH 10 g/l. Température 50° C

Durée de désencollage en secondes

Produit d'encollage	NaOH 10 g/l.		H ₂ O 50° C	Test à l'iode
	20° C	50° C		
C ₁	50		50	violet clair
	180		180	incolore
		30	30	violet clair
		50	60	incolore
		50		violet
		120		incolore
C ₂	30		30	violet clair
	40		40	incolore
		10	10	violet clair
		20	20	incolore
		30		violet clair
		40		incolore
C ₃	20		20	violet clair
	30		30	incolore
		10	10	violet clair
		20	20	incolore
		30		violet clair
		40		incolore
C ₄	10		10	violet clair
	20		20	incolore
		10	10	incolore
		20		violet clair
		30		incolore

Produit d'encollage	NaOH 10 g/l.		H ₂ O 50° C.	Test à l'iode
	20° C	50° C		
E _a	30		30	violet clair
	40		40	incolore
		20	20	violet clair
		30	30	incolore
		50		violet clair
		120		incolore
E _b	20		20	violet clair
	30		30	incolore
		10	10	violet clair
		20	20	incolore
		40		violet clair
		50		incolore
E _c	10		10	violet clair
	20		20	incolore
		10	10	violet clair
		15	15	incolore
		30		violet clair
		40		incolore

NaOH 5 g/l. Température 70° C
Durée d'encollage en secondes

Produit d'encollage	NaOH 5 g/l.		H ₂ O 70° C	Test à l'iode
	20° C	70° C		
C ₁	50		50	violet clair
	180		180	incolore
		50	60	violet clair
		120	120	incolore
		50		violet clair
		120		incolore
C ₂	20		20	violet clair
	30		30	incolore
		10	10	violet clair
		20	20	incolore
		50		violet clair
		80		incolore
C ₃	15		15	violet clair
	20		20	incolore
		10	10	violet clair
		15	15	incolore
		30		violet clair
		40		incolore
C ₄	15		15	violet clair
	20		20	incolore
		10	10	incolore
		20		violet clair
		30		incolore

Produit d'encollage	NaOH 5 g/l.		H ₂ O 70° C	Test à l'iode
	20° C	70° C		
E _a	50		60	violet clair
	180		180	incolore
		20	20	violet clair
		30	30	incolore
		40		violet clair
		50		incolore
E _b	40		40	violet clair
	50		50	incolore
		10	10	violet clair
		20	20	incolore
		30		violet clair
		40		incolore
E _c	20		20	violet clair
	30		30	incolore
		10	10	incolore
		20		incolore
		30		incolore

NaOH 5 g/l. Température 50° C.
Durée de décollage en secondes

Produit d'encollage	NaOH 5 g/l.		H ₂ O 50° C	Test à l'iode
	20° C	50° C		
C ₁	180		180	violet
		180	180	violet
		240		violet
C ₂	40		40	violet clair
	60		60	incolore
		25	25	violet clair
		30	30	incolore
		80		violet clair
		120		incolore
C ₃	30		30	violet clair
	40		40	incolore
		20	20	violet clair
		25	25	incolore
		40		violet clair
		60		incolore
C ₄	25		25	violet clair
	30		30	incolore
		10	10	violet clair
		20	20	incolore
		30		violet clair
		40		incolore

Produit d'encollage	NaOH 5 g/l.		H ₂ O 50° C	Test à l'iode
	20° C	50° C		
E _a	60		60	violet clair
	120		120	incolore
		30	30	violet clair
		40	40	incolore
		60		violet clair
		120		incolore
E _b	60		60	violet
	80		80	incolore
		20	20	violet clair
		30	30	incolore
		60		violet clair
		80		incolore
E _c	30		30	violet
	40		40	incolore
		20	20	violet clair
		25	25	incolore
		30		violet clair
		40	40	incolore

NaOH: 2,5 g/l. Température 70°C

Durée d'encollage en secondes

Produit d'encollage	NaOH 2,5 g/l.		H ₂ O. 70°C	Test à l'iode
	20°C	70°C		
C ₂	40		40	violet clair
	60		60	incolore
		20	20	violet clair
		30	30	incolore
		180		violet clair
C ₃	30		30	violet clair
	40		40	incolore
		10	10	violet clair
		20	20	incolore
		40		violet clair
		60		incolore
C ₄	30		30	violet clair
	40		40	incolore
		10	10	violet clair
		15	15	incolore
		30		violet clair
		40		incolore
E _a	120		120	violet
	180		180	incolore
		30	30	violet clair
		40	40	incolore
		120		violet
		180		incolore

Produit d'encollage	NaOH 2,5 g/l.		H ₂ O 70° C	Test à l'iode
	20° C	70° C		
E _b	60		60	violet
	120		120	incolore
		20	20	violet clair
		30	30	incolore
		60		violet
		120		incolore
E _c	40		40	violet
	60		60	incolore
		15	15	violet clair
		20	20	incolore
		60		violet
		80		incolore

NaOH 2,5 g/l.

Température 50°C. Durée de désencollage en secondes

Produit d'encollage	NaOH 2,5 g/l.		H ₂ O 50°C	Test à l'iode
	20°C	50°C		
C ₂	120		120	violet
		30	30	violet clair
		40	40	incolore
		120		violet
C ₃	40		40	violet clair
	60		60	incolore
		30	30	violet clair
		40	40	incolore
		60		violet clair
		120		incolore
C ₄	40		40	violet clair
	60		60	incolore
		20	20	violet clair
		30	30	incolore
		40	40	violet clair
		60	60	incolore
C ₅	180		180	violet
		60	60	violet
		120	120	incolore
		60		violet
		120		violet clair

Produit d'encollage	NaOH 2,5 g/l.		H ₂ O 50° C	Test à l'iode
	20° C	50° C		
E ₂	120		120	violet
		40	40	violet clair
		60	60	incolore
		60		violet
		120		incolore
E _c	60		60	violet clair
	120		120	incolore
		30	30	violet clair
		40	40	incolore
		60		violet clair
		80		incolore

CONCLUSIONS

Par oxydation de l'amidon avec le chlorite acide, il est possible d'obtenir des produits ayant des propriétés nettement supérieures à celles de la fécule de départ, pour les opérations d'encollage dans l'industrie textile, au double point de vue :

- propriétés des fils encollés (efficacité de l'encollage)
- et de la facilité d'élimination.

On peut faire les mêmes remarques générales avec les amidons oxydés avec l'eau oxygénée, mais les produits au chlorite semblent marquer toutefois un net avantage. Pour une même aptitude au désencollage (tableau n° 58 ; cf. C2 et Ea) ils conduisent à un meilleur encollage ; ou bien pour des résultats sensiblement identiques à l'encollage, ils se désencollent plus facilement que les produits à l'eau oxygénée (tableau n° 58 ; cf. C3 et Ea).

Nous pensons que ces propriétés précieuses au point de vue industriel sont dues au fait que les amidons oxydés au chlorite comportent une teneur relativement plus grande de groupes COOH.

o o

o

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Dans la première partie de ce travail, nous avons oxydé la fécule de pomme de terre en milieu anhydre :

A - Par le peroxyde d'azote - Afin de nous familiariser avec les méthodes d'investigation, nous avons tout d'abord reproduit et confirmé les travaux de R. KERR [J. Am. Chem. Soc., 72, 815 (1950)] sur l'oxydation par le peroxyde d'azote. En outre, nous avons pu montrer que :

- l'allure de la réaction change après 100 heures
- le pouvoir réducteur élevé des oxyamido est dû non seulement à une hydrolyse des chaînes sous l'action de l'acide nitrique qui se forme, mais surtout à la présence de fonctions aldéhydées vraies sur le carbone 6 du motif glucosidique.
- il y a également quelques fonctions cétoniques
- il y a formation d'acides sur le carbone 6 au début de la réaction, avec quelques uns sur le carbone 1. Dans une deuxième phase, après 100 heures, seule la teneur en acides gluconiques augmente
- une partie des fonctions carboxyles, dont celles sur le carbone 6, est bloquée sous forme de liaisons lactones ou esters. Ces dernières sont partiellement hydrolysables par action d'une solution d'acétate de calcium à froid ou d'acide chlorhydrique N/50 à chaud, et entièrement avec une solution d'acétate de calcium à chaud ou avec de la soude N/50 à froid.

B - Par le bioxyde de chlore - Avec l'amidon oxydé par le bioxyde de chlore gazeux et anhydre, on constate :

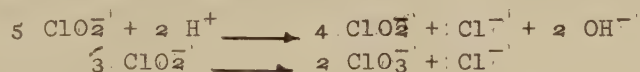
- un pouvoir réducteur net, provenant de la présence de fonctions aldéhydiques vraies sur le carbone 6
- la présence de quelques fonctions cétoniques

- la formation de fonctions carboxyles sur les carbones 1 et 6, dont 50 % sont des acides uroniques.
- que la moitié de ces fonctions acides est bloquée sous forme de liaisons lactones ou esters. Ces dernières ne sont pas hydrolysées par une solution d'acétate de calcium à froid mais elles le sont partiellement après traitement par l'acide chlorhydrique N/50 à chaud, et totalement, par action d'une solution d'acétate de calcium à chaud ou de soude N/50 à froid.

Dans la deuxième partie, nous avons oxydé les grains de fécule de pomme de terre par une solution de chlorite de sodium à 50 g/l., 50°C et pH5. Après un certain temps de réaction, une partie de la matière amy-
lacée passe en solution. Aussi avons-nous mis au point une méthode de ré-
cupération de ces fractions par précipitation sélective avec de l'alcool.

Par l'étude des bilans de réaction, nous avons pu mettre en évidence que :

- le chlorite se dismute dans nos conditions opératoires suivant les deux équations réactionnelles :



- l'agent oxydant n'était pas seulement l'ion chlorite, mais aussi le bioxyde de chlore qui se forme au cours de la réaction.
- le chlorite attaque les grains de fécule suivant des zones de plus faible résistance, en formant des sortes de crevasses qui passent par le "hile".

Les modifications fonctionnelles introduites dans l'amidon sont les suivantes :

- très légère augmentation du pouvoir réducteur
- présence de quelques fonctions cétoniques
- par contre forte proportion de groupes carboxyliques formés par oxydation des fonctions alcools primaires et pseudo-aldéhydiques dont 40 % sont des acides uroniques.
- une partie des fonctions acides est bloquée sous forme de liaisons résistantes à l'action d'une solution d'acétate de calcium à froid ou d'acide chlorhydrique N/50 à chaud, mais hydrolysable par une solution d'acétate de calcium à chaud ou par de la soude N/50
- les fractions solubles dans les liqueurs oxydantes, séparées par reprécipitation à l'alcool, ne comportent pas de fonctions acides bloquées.

Dans la troisième partie, nous avons oxydé l'amylose et l'amylopectine séparément, dans les mêmes conditions que pour l'amidon; afin de déterminer le rôle des ramifications. Les modifications fonctionnelles introduites sont de même nature que pour la fécule, mais :

A - Avec le bioxyde de chlore anhydre :

- l'amylopectine s'oxyde plus rapidement que l'amylose
- l'amylopectine oxydée a une proportion plus élevée de fonctions acides uroniques que l'amylose oxydée - l'amidon traité par ce même réactif a une teneur intermédiaire -
- il y a plus de fonctions acides bloquées dans les oxyamyloses; dont une partie est sur le carbone 1.

B - Avec le chlorite acide :

- le bioxyde de chlore qui se forme en cours de réaction oxyde l'amylopectine, alors qu'il semble inactif, dans ces conditions, avec l'amylose
- l'amylopectine oxydée montre une proportion en fonctions acides uroniques plus élevée que celle de l'amylose oxydée
- la fraction d'amylose, soluble dans le milieu réactionnel, ne contient pas de fonctions acides bloquées.

Puisque dans l'amylose oxydée il y a des fonctions acides bloquées, on en déduit que dans l'amidon l'oxydation d'une ramification en ester n'est pas la seule hypothèse possible pour expliquer la nature des liaisons formées. Toutefois les fonctions alcools primaires sont plus réactives dans l'amylopectine que dans l'amylose.

En conclusion de cette étude des oxyamidons, nous avons comparé les modifications fonctionnelles que subissent l'amidon et la cellulose sous l'action de ces deux oxydants.

Il en découle que l'amidon se distingue de la cellulose par :

- une vitesse d'oxydation supérieure
- une plus grande stabilité de la fonction glycol sur les carbones 2 et 3
- une réactivité plus élevée de la fonction alcool primaire, en prenant la fonction pseudoaldéhydrique comme base de comparaison; et ceci tout particulièrement dans les molécules branchées
- une plus grande aptitude des fonctions acides sur les carbones 1 et 6 à être bloquées sous forme de liaisons esters ou lactones.

Dans une dernière partie, nous avons préparé des amidons oxydés au chlorite acide, ayant des propriétés intéressantes pour les opérations d'encollage et de désencollage de l'industrie textile. Ces produits se caractérisent, par rapport à la fécule de pomme de terre couramment employée :

- par une amélioration de l'efficacité de l'encollage
- par une vitesse de désencollage beaucoup plus grande dans des solutions de soude très diluées.

o

o

o

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - M. Samec "Kolloidchemie der Stärke" Dresden und Leipzig (1941)
- 2 - R.W. Kerr "Chemistry and Industry of Starch" New-York (1950)
- 3 - T.J. Schoch *Cereal Chem.*, 18, 121 (1941)
- 4 - C. Wurster *Ber.*, 22, 145 R (1889)
- 5 - W.R. Brown *J. Biol. Chem.*, 113, 417 (1936)
- 6 - E. Jackson; C. Hudson; *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 378 (1936)
- 7 - E. Jackson et C. Hudson; *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 994, (1937)
- 8 - J. Mench, E. Degering, *Proc. Indiana Acad. Sci.*, 55, 69 (1945)
- 9 - R. Kerr, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 816, (1950)
- 10 - A. Ellington; C. Purves, *Can. J. Chem.*, 31, 801 (1953)
- 11 - C. Unruh, W. Kenyon; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 127 (1942)
- 12 - E. Yackel, W. Kenyon; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 121 (1942)
- 13 - R. Kerr "Chemistry and Industrie of Starch" New-York (1944) p. 85
- 14 - A. Richardson; R. Higginbotham, *J. Textil Inst.*, 27, 131 (1936)
- 15 - K. Meyer, M. Wertheim, P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, 23, 865 (1940)
- 16 - M. Levine, J. Foster, R. Hixon; *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2331 (1942)
- 17 - K. Meyer, G. Noelting, P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, 31, 103 (1948)
- 18 - J. Gore, E. Steel, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 324 (1935)
- 19 - F. Farley, R. Hixon, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 616 (1941)
- 20 - L. Lampitt, C. Fuller, N. Goldenberg, *J. Soc. Chem. Ind.*, 66, 68 (1947)
- 21 - G. Davidson; T. Nevell, *J. Textil Inst.*, 39, T 103 (1948)
- 22 - M. Mckillingan; C. Purves, *Can. J. Chem.*, 32, 312 (1954)
- 23 - Lefevre, Tollens, *Ber.*, 40, 4513 (1907)
- 24 - T. Nevell, *Shirley Inst. Mem.*, 21, 101 (1947)
- 25 - T. Nevell, *J. Textil Inst.*, 42 T 92 (1951)
- 26 - E. Kaverznieva, *Compt. Rend. Acad. U.R.S.S.*, LXXXVIII (1951)
- 27 - P. McGee, W. Fowler, E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 342 (1947)
- 28 - M. Samec, F. Uhm, *Kolloid Beihefte*, 43, 287 (1936)
- 29 - C. Ferrari, W. Hutchinson, A. Croze, *Cereal Chem.*, 18, 699 (1941)
- 30 - H. Parker, K. Fortmann; *Cereal Chem.*, 26, 479 (1949)
- 31 - Gladding; Purves, *Paper Trade J.*, 116, 26 (1943)
- 32 - C. Hunruh, P. McGee, W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 349 (1947)

- 33 - W. Richardson, R. Higginbotham, F. Farrow, *J. Textil Inst.* 27, T 131 (1936).
34 - K.H. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1102 (1949).
35 - C. Caldwell, R. Hixon, *J. Biol. Chem.*, 123, 595 (1938).
36 - C. Caldwell, R. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2875 (1941).
37 - F. Brown, S. Dunstan, T. Halsall, *Nature*, 156, 785 (1945).
38 - F. Brown, T. Halsall, E. Hirst, *J. Chem. Soc.*, (1948) 27.
39 - A. Potter, W. Hassid, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3488 (1948).
40 - K. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 23, 885 (1940).
41 - R. Kerr, F. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3455 (1949).
42 - R. Kerr, F. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 16 (1949).
43 - A. Potter, W. Hassid, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3775 (1948).
44 - J. Foster, R. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 618, (1943).
45 - H. Staudinger, *Naturwissenschaften*, 25, 573 (1937).
46 - E. Husemann, *Ber.*, 71 B, 1057 (1938).
47 - E. Hirst, C. Young, *J. Chem. Soc.*, (1939) 1471.
48 - H. Staudinger, E. Husemann, *Ber.*, 70 B, 1451 (1937).
49 - K. Meyer, P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta* 23, 885 (1940).
50 - Hess, Steuer, *Ber.*, 73 B, 1076 (1940).
51 - E. Paschall, J. Foster, *J. Polymer Science*, 11, 84 (1952).
52 - J. Muller, E. Pacsu, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 1209 (1942).
53 - R. Higginbotham, W. Richardson, *J. Soc. Chem. Ind.*, 57, 234 (1938).
54 - E. Husemann, *Kolloid Zeitschrift* (1953) 170.
55 - E. Husemann, H. Bartl, *Makromol. Chem.* 10, 183 (1953).
56 - R. Higginbotham, G. Morisson, *J. Textil Inst.* 40, T 208 (1949).
57 - Leroy, *Phil. Mag.* 4, 313 (1834).
58 - F. Hales, *J. Chem. Soc.*, 84, 151 (1903).
59 - J. Pinnow, *Z. Anal. Chem.* 41, 485 (1902).
60 - J. Kolthoff, *Chem. Centr.* 2, 717 (1919).
61 - H. Rodewald, A. Kattein, *Sitzber. preuss. Akad.* (1899) 628.
62 - M. Katayanna, *Z. anorg. Chem.*, 56, 209 (1908).
63 - N. Dhar, *J. Phys. Chem.* 28, 125 (1924).
64 - F. Bates, D. French, R. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 142 (1943).
65 - C. Hanes, *New Phytologist*, 36, 189 (1937).
66 - K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert, *Naturwissenschaften*, 27, 850 (1939).

- 67 - L. Maquenne, E. Roux, *Compt. Rend.*, 140, 1707 (1943)
68 - R. Rundle, D. French, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1707 (1943)
69 - R. Rundle, F. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2200 (1943)
70 - R. Higginbotham, Morisson, *J. Textil Inst.*, T 783 (1949)
71 - A. Baver, E. Pacsu, *Textil Research J.*, décembre 1953, 864
72 - E. Stakeva, A. Salova, *Compt. Rendu Acad. U.S.S.R.*, (1951) 782
73 - Lunge, *Ber.*, 11, 1229 (1878)
75 - Henry, Z. *Physik. Chem.*, 10, 96 (1892)
76 - W. Bray, Z. *Anorg. Chem.*, 48, 217 (1906)
77 - E. Schmidt, *Ber.*, 57, 26 (1923)
78 - A. Ellington, C. Purves, *Can. J. Chem.* 31, 801 (1953)
79 - J. Mullen, E. Pacsu, *Ind. Eng. Chem.* 34, 1209 (1942)
80 - N. Iwanow, *Bul. Inst. Text. France*, 37, 7 (1953)
81 - N. Iwanow, R. Schutz, *Bul. Inst. Text. France*, 42, 29 (1953)
82 - E. Wagner, *Ind. Eng. Chem.*, 1183 (1925)
83 - M. Samec, H. Haerd, *Kolloid Beihefte*, 12, 281 (1920)
84 - K. Hess, B. Krajne, *Ber.*, 73, 976 (1940)
85 - M. Samec, A. Meyer, *Kolloid Beihefte*, 13, 272 (1921)
86 - K. Hess, E. Steurer, *Ber.*, 73, 1076 (1940)
87 - C. Caldwell, R. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 2876 (1941)
88 - O. Dahl, Z. *physiol. Chem.*, 263, 39 (1940)
89 - O. Dahl, *Kolloid Z.*, 92, 70 (1940)
90 - K. Meyer, W. Brentano, P. Bernfeld, *Helv. Chim. Acta*, 23, 845 (1940)
91 - W. Reichard, A. Dumansky, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 19, 357 (1937)
92 - K. Krishnaswang, A. Sreenivasan, *J. Biol. Chem.*, 176, 1253 (1948)
93 - T. Schoch, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2957 (1942)
94 - K. Meyer, P. Bernfeld, *Melliand Textilber*, 29, 165 (1946)
95 - L. Lampitt, C. Fuller, N. Goldenberg, *J. Soc. Chem. Ind.*, 60, 137 (1941)
96 - R. McCready, W. Hassid, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1154 (1943)
97 - R. Higginbotham, G. Morisson, *J. Textil Inst.*, 40, T 208, (1949)
98 - R. Bear, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 2122 (1944)
99 - W. Haworth, S. Peat, Sagrott, *Nature*, 157, 19 (1946)
100 - E. Bourne, G. Domison, N. Haworth, *J. Chem. Soc.*, (1948) 1687
101 - S. Lakhmanan, J. Srikan, *Current Sci. (India)* 17, 366 (1948)
102 - R. Hopkins, B. Jelink, *Biochem. J.*, 43, 28 (1948)
103 - R. Whistler, G. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1161 (1945)

- 104 - E. Pacsu, J. Mullen; *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1158 (1941)
- 105 - W. Ashford, T. Evand, *Can. J. Research*, 24, 246 (1946)
- 106 - R. Kerr, G. Serveison; *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2200 (1943)
- 107 - K. Meyer, G. Gibbens, *Helv. Chim. Acta*, 33, 210 (1950)
- 108 - Z. Nikuni, K. Takaoka, *Symposia on Enzyme (Japan)*, 7, 101 (1952)
- 109 - E. Bourne, G. Dannison; J. Peat, *J. Chem. Soc.*, (1949) 1
- 110 - K. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1533 (1948)
- 111 - P. Hobson; S. Pirt; W. Whelan; *J. Chem. Soc.*, (1951) 801
- 112 - J. Kachoyan "Etude de l'action du ClO_2 en milieu aqueux et anhydre sur la cellulose" Thèse, Paris 1954
- 113 - F. Kocher "Etude de l'oxydation de la cellulose par le chlorite acide" Thèse, Strasbourg, 1952
- 114 - S. Alayrangues, J. Chabert, R. Schutz, *Bull. I.T.F.*, 37, 21 (1953)
- 115 - R. Schutz, S. Marguier, *Bull. I.T.F.*, 44, 25 (1954)
- 116 - R. Schutz, S. Marguier, *Bull. I.T.F.*, 43, 81 (1953)
- 117 - N. Iwanow, R. Schutz, *Bull. I.T.F.*, 42, 29 (1952)
- 118 - L. Parriaud, J. Chabert, *Bulletin I.T.F.*, 36, 27 (1952)
- 119 - M. Leblanc, *Industrie Textile*, (1949) 77.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	pages
Avant-Propos	i
Introduction	ii
Généralités sur l'Amidon	1

P R E M I E R E P A R T I E

Oxydation de l'amidon en milieu gazeux et anhydre

Chapitre 1 - <i>Oxydation par le peroxyde d'azote</i>	9
Chapitre 2 - <i>Oxydation par le bioxyde de chlore</i>	17
Chapitre 3 - <i>Comparaison des deux oxydations</i>	35
Chapitre 4 - <i>Partie expérimentale</i>	42

D E U X I E M E P A R T I E

Action du chlorite acide en milieu aqueux sur l'amidon

Chapitre 1 - <i>Essais préliminaires</i>	52
Chapitre 2 - <i>Oxydation</i>	64
Chapitre 3 - <i>Bilans d'oxydation</i>	67
Chapitre 4 - <i>Etude granulométrique</i>	72
Chapitre 5 - <i>Etude de la constitution chimique</i>	75
Chapitre 6 - <i>Partie expérimentale</i>	82

T R O I S I E M E P A R T I E

Oxydation de l'amylose et de l'amylopectine

Chapitre 1 - <i>Préparation de l'amylose et de l'amylopectine</i>	87
Chapitre 2 - <i>Oxydation par le bioxyde de chlore</i>	90
Chapitre 3 - <i>Oxydation par le chlorite acide</i>	96
Chapitre 4 - <i>Comparaisons</i>	102

Q U A T R I E M E P A R T I E

Préparations et propriétés d'amidons oxydés

Chapitre 1 - <i>Introduction</i>	107
Chapitre 2 - <i>Préparation d'amidons oxydés</i>	109
Chapitre 3 - <i>Contrôle des amidons oxydés</i>	112
Chapitre 4 - <i>Encollage</i>	116
Chapitre 5 - <i>Désencollage</i>	122
Conclusions générales	138
Références bibliographiques	142

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

L'acide périodique, oxydant spécifique en Chimie organique -
Application au dosage de la fonction glycol.

Vu et Approuvé :

Paris, le 29 mai 1955

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. Perès

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

J. Sarraille

